

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU VLASTNOSTÍ AS-LIGNÍNU (I) 2 tab
 (CHLÓROVANIE AS-LIGNÍNU CHLÓRNANMI)

JÁN POLČÍN

Výskumný ústav priemyselných celulózy v Bratislave

Alkalisulfitolignín, označovaný skratkou AS-L, je nový typ izolovaného priemyslového lignínu, ktorý sa získava tlakovým zahrievaním sulfitových výluhov za prítomnosti amoniaku [1]. Podstatou tohto procesu je čiastočné odštiepovanie sulfónových skupín z kyseliny lignosulfónovej, ktorá takto stráca rozpustnosť v kyslom vodnom prostredí. Keďže sa ukazuje možnosť používania AS-L v rôznych odvetviach priemyslu, prejavuje sa potreba bližšie preskúmať jeho chemické a fyzikálne vlastnosti, prípadne ďalšími chemickými zmenami pripraviť z neho nové produkty, ktoré by jeho použitie ešte viacej rozšírili. Uvedená práca, ako aj ďalšie práce sú zamerané týmto smerom.

Všeobecne o chlórovaní lignínov

Schopnosť lignínov viazať chlór, prípadne bróm je známa už dávnejšie. Napr. natívny lignín v rôznych drevinách a slame chlóroval Cross a Bevan [2], Heuser a Sieber [3], Jansen [4], Waentig [5], Rosenberger [6] a iní. Značný počet týchto prác bol zameraný na delignifikáciu za účelom získania čistej buničiny. Iní bádatelia, ako Müller [7], Tropsch [8], Freudenberg [9], Feustel a Byerst [10], Aulin-Erdtmann [11], Lautsch a Piazolo [12], Kratzl [13], halogénovaním či už natívneho lignínu alebo izolovaných lignínov sa snažili získať údaje o vysvetlení ich konštitúcie. Chlórovanie lignínov za účelom ich využitia použili Ahlström [14], Krushel a spol. [15], Hilpert [16] a iní.

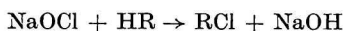
Chlórovanie AS-lignínu chlórnanom sodným

Použitie chlórnanov na chloráciu organických zlúčenín je známe už z čias Liebigových. Chloráciou fenolov, čo je z hľadiska lignínu zaujímavé, pretože lignín je tak isto fenolického charakteru, zaoberal sa Chandelon [17], ktorý zistil, že podľa použitého množstva chlórnanu možno už za obvyčajnej teploty získať monochlórfenoly až trichlórfenoly. V technickej praxi sa táto metóda ujala najmä na prípravu o-chlórfenolu [18], ktorý možno takto získať pomerne veľmi čistý, t. j. bez p-derivátu.

Ligníny sa chlórujú chlórnanmi pri bielení buničiny. Je dokázané, že hlavným spotrebiteľom chlóru pri bielení buničiny je lignín (napr. tvrdo odvarené

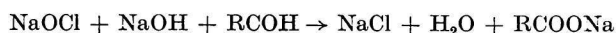
buničiny spotrebujú viacej chlóru ako mätko odvarené), ktorý sa však nielen chlórjuje, ale aj oxyduje [19].

Schému chlorácie možno všeobecne vyjadriť rovnicou:



(alkalita stúpa).

Pri oxydácii ide proces takto:



(alkalita klesá, pričom aktívny chlór prechádza v chlorid).

Z uvedených rovníc vidieť, že chloráciu sprevádza stúpanie alkality a oxydáciu stúpanie koncentrácie chloridových iónov.

Predpokladá sa, že medzi chloráciou a oxydáciou nastane po určitom čase rovnovážny stav, ktorý sa dá vyjadriť zákonom účinku más:



$$K = \frac{[\text{NaClO}][\text{NaCl}]}{[\text{Cl}_2][\text{NaOH}]^2}.$$

Z rovnice sa dá usúdiť, že so stúpajúcou koncentráciou NaOH klesá chloračná schopnosť a prevláda oxydácia, a naopak [19]. Toto súhlasí s údajmi rôznych autorov [20, 21, 22], ako aj s výsledkami pokusov s AS-lignínom. Pokiaľ ide o spôsob viazania chlóru, resp. brómu na lignín, prevažne prevláda domnienka, že sa substitučne viažu na gvajacylové jadro, a to na uhlík 5 alebo 6. Tento názor podporuje tá skutočnosť, že z brómovaného lignínu vzniká katalytickou oxydáciou 5-brómvanilín, resp. 6-brómvanilín [11, 12]. O tom, ako prebieha oxydácia lignínu v priebehu chlorácie, nie je tak isto presne známe. Zistilo sa, že sa znižuje obsah metoxylov, pričom sa predpokladá, že oxydácia napáda aj bočný reťazec fenypropánovej stavebnej jednotky lignínu [22, 23, 24, 25]. Pri chlorácii AS-lignínu chlórnanmi v alkalickom prostredí sa zistilo, že najprv sa oxyduje bočný reťazec lignínu, pričom dochádza až k odštiepovaniu uhlíka (vznik CO_2 v priebehu chlorácie), avšak obsah metoxylov sa neznižuje. Až značnejším pridaním chlórnanu nad 1 mól na 100 g AS-L, keď vznikajúci CO_2 otupí alkalitu prostredia, pozoruje sa odštiepovanie metoxylov. Podobne nastáva značné odštiepovanie metoxylov pri chlоровaní AS-L vo vodnom prostredí plynným chlórrom [26].

Experimentálna časť

Pri chlorácii AS-lignínu chlórnanom sodným sa sledovali tieto závislosti: vplyv množstva NaOCl, vplyv teploty a alkality reakčnej zmesi na množstvo organicky viazaného chlóru. Pri príprave jednotlivých chlórovaných produktov sa postupovalo takto:

50 g technického AS-L (obsahujúceho po odčítaní vlhkosti a anorganických komponentov 37,5 g organickej látky) sa rozpustilo v 250 ml vody alkalizovanej 6 g NaOH (z tohto množstva sa 0,5 g spotrebovalo na uvoľnenie amónnych solí, ktoré sú prítomné v AS-L) a do tohto roztoku sa za príslušnej teploty (5—95° C) a dobrého miešania pomaly pridával roztok NaOCl, ktorý obsahoval 5,6% aktívneho chlóru v takom množstve, aby sa do reakčného prostredia dostalo 0,05—2,5 mólu NaOCl (počítané na 100 g AS-L). Rýchlosť pridávania roztoku NaOCl bola asi 10 ml za 2 minúty. Za pridávania chlórnanu teplota reakčnej zmesi mierne stúpala; približne o 1° C po pridaní 10 ml roztoku.

Po pridaní všetkého chlórnanového roztoku sa z reakčnej zmesi odvážil ca 1 g a po zriedení destilovanou vodou sa v ňom aktívny chlór stanovil potenciometrickou titráciou kysličníkom arzenitým a celkový chlór po redukcii kysličníkom siričitým sa stanovil potenciometrickou titráciou dusičnanom strieborným. Zistilo sa, že chlórnan vyreaguje prakticky ihneď po pridaní do reakčného prostredia, najmä pri vyšších teplotách. Prechod značnej časti aktívneho chlóru na chlór chloridový potvrdzuje na základe prv uvedených rovníc priebeh oxydácie AS-L.

Zvyšok reakčnej zmesi sa okyslil zriedenou kyselinou sírovou na pH 4—5, pričom sa značná časť AS-L vyzrážala. Kyselina sa pridávala za miešania a pomaly, pretože zmes penila od unikajúceho kysličníka uhličitého. Prítomnosť kysličníka uhličitého je dôkazom, že časť lignínovej molekuly, pravdepodobne z bočného reťazca, odbúrava sa oxydáciou za straty uhlíka.

Vyzrážaný produkt sa filtroval a premýval vodou do neutrálnej reakcie. Po vysušení sa zistil výťažok z pôvodnej organickej látky vzatej do práce, popol, anorganický a celkový chlór. Pri stanovovaní anorganického chlóru (t. j. chloridov) sa 1 g skúmanej práškovej látky povaril vo vode okyslenej kyselinou sírovou a kysličníkom siričitým, aby sa zredukovali rôzne oxydačné a sekundárne reakčné produkty, ako napr. monochlóramín, ktorý pri chlorácii môže vznikať z prítomného amoniaku, resp. z amónnych solí [27]. Po vyvarení nadbytočného kysličníka siričitého sa suspenzia ochladila a titrovala potenciometricky n/10 dusičnanom strieborným. Celkový chlór, t. j. viazaný anorganicky aj organicky sa podľa Pringsheima stanovil spaľovaním peroxydom sodíka a potenciometrickou titráciou [28]. Rozdiel medzi oboma stanoveniami udával chlór viazaný na lignín.

I. Závislosť chlorácie AS-lignínu od množstva NaOCl

Podľa uvedeného reakčného postupu sa pridávalo na 100 g organickej látky lignínu 0,05—2,5 mólu NaOCl. Teplota sa udržiavala priemerne na 25° C. Množstvo organickeho chlóru vo vyžrážanom podiele AS-L uvádza tab. 1.

Tabuľka 1

móly NaOCl na 100 g AS-L	org. viazaný Cl v AS-L v %
0,05	0,35
0,30	1,68
0,50	2,11
1,00	2,58
2,50	3,90

Celková bilancia chlorácie účinkom 0,5 mólu NaOCl na 100 g AS-L pri 25° C je takáto: 100 g reakčnej zmesi obsahovalo na začiatku reakcie 8,25 g AS-L a 3,45 g celkového chlóru, z čoho bolo 1,59 g aktívneho chlóru. Po skončení reakcie sa aktívny chlór nezistil, kým celkového chlóru bolo 2,95 g. Z toho vyplýva, že na chloráciu sa spotrebovalo 0,5 g chlóru, ktorý sa organicky viazal (ako nedisociovateľný chlór), čo je asi 1/3 z celkove pridaného aktívneho chlóru. Zvyšok aktívneho chlóru sa zúčastnil na oxydácii a prešiel na disociovateľný chlorid. Ak vezmeme do úvahy túto spotrebu aktívneho chlóru (0,5 g), vyplýva, že na 100 g AS-L sa naviazalo 6,08 g chlóru, z čoho pripadá 2,11 g na nerozpustný podiel AS-L (asi 70% z pôvodného AS-L) a zvyšok 3,97 g na podiel, ktorý sa okyslením nevyžrážal a zostal rozpustený vo vode.

Z toho vidieť, že tento podiel viaže viacej chlóru. Množstvo kyslíka vyreagovaného so 100 g AS-L je podľa výpočtu 5,95 g.

Pri chlorácii 100 g AS-L jedným módom NaOCl bolo v 100 g reakčnej zmesi 8,25 g AS-L a 5,24 celkového chlóru, z čoho bolo 2,77 g aktívneho chlóru. Po reakcii sa v 100 g zmesi zistilo 4,45 g celkového chlóru a nijaký aktívny chlór, takže na prítomný AS-L sa naviazalo 0,79 g, resp. na 100 g vyžrážaného AS-L sa naviazalo podľa tabuľky 2,58 g chlóru a na podiel, ktorý zostal rozpustený vo vode, 10,82 g. Množstvo kyslíka vyreagovaného so 100 g AS-L je 10,75 g.

Pri chlorácii 100 g AS-L účinkom 2,5 mólu NaOCl prebiehala oxydácia už do značnej miery. Kysličník uhličitý vznikal vo väčšom množstve, takže ku koncu reakcie bola reakčná zmes neutrálna. Po pridaní všetkého chlórnanu (za 2½ hodiny) a po ďalšom polhodinovom miešaní v reakčnej zmesi z pôvodných 2,5 mólu NaOCl bolo nevyreagovaných iba 0,017. Celkove sa na 100 g AS-L naviazalo 15,5 g chlóru a 32,5 g kyslíka. Okyslením kyselinou sírovou sa

časť organickej látky vyzrážala. Po zahriatí na 60—70° C sa zrazenina filtrovala. Z filtrátu po ochladení a pridaní ďalšieho množstva kyseliny sírovej sa opäť vylúčila zrazenina (vysolenie). Táto obsahovala 6,70% organického chlóru. Zrazenina získaná pri prvom zrážaní obsahovala 3,90% organického chlóru a pri premývaní vodou o teplote 50—60° C sa úplne rozpustila. Z pomerne ľahkej rozpustnosti produktov vo vode vidieť, že tu oxydácia prebehla do značného stupňa.

II. Závislosť chlorácie AS-lignínu chlórnanom sodným od teploty

Rýchlosť bielenia buničiny, teda i chlorácie lignínu závisí okrem iného aj od teploty [19]. Táto závislosť sa preskúšala aj pri AS-L.

Na 100 g AS-L (prepočítané na suchý bezpopolný produkt), ktorý sa rozpustil v 670 ml vody obsahujúcej 0,35 mólu NaOH, pridalo sa 0,5 mólu NaOCl pri teplotách 5—95° C. Získané výsledky uvádza tab. 2.

Tabuľka 2

reakčná teplota v °C	reakčná zmes: 100 g AS-L + 0,5 mólu NaOCl + 0,35 mólu NaOH v 670 ml H ₂ O					% org. chlóru		
	pred reakciou		po reakcii			% org. Cl z aktív. Cl	vo vyzrážanom AS-L	v nevyzrážanom AS-L
	% Cl celk.	% Cl aktív.	% Cl celk.	% Cl aktív.	% Cl org.			
5	3,40	1,56	2,85	0,02	0,53	33,0	2,21	4,14
25	3,45	1,59	2,95	0,00	0,50	31,5	2,11	3,97
45	3,40	1,56	3,09	0,00	0,31	20,0	1,60	2,16
95	3,40	1,56					1,59	

Z uvedených výsledkov vidieť, že so stúpajúcou teplotou klesá chloračná schopnosť NaOCl a naopak, oxydačná schopnosť stúpa.

Množstvo AS-L získaného po chlorácii zrážaním kyselinami sa podľa množstva premývavej vody pohybuje medzi 70—75% z pôvodného AS-L.

III. Závislosť chlorácie AS-lignínu od alkality prostredia

Ako sme už povedali, medzi chloračným a oxydačným účinkom chlórnanu sa utvára určitý rovnovážny stav, ktorý možno porušiť zvýšením alebo znížením alkality prostredia. Všeobecne zvýšením alkality sa znižuje účinok chlorácie a naopak. Nižšie uvedené pokusy tento predpoklad potvrdili.

1. Podmienky pokusov boli rovnaké ako v predchádzajúcich prípadoch.

Na 100 g AS-L sa pridalo 0,5 mólu NaOCl a 0,35 mólu NaOH pri teplote 25° C. Vo vyzrážanej a vysušenej látke sa našlo 2,11% organického chlóru.

2. Na 100 g AS-L sa pri teplote 25° C pridalo 0,5 mólu NaOCl a 0,13 mólu NaOH. Vo vyzrážanej a vysušenej látke sa našlo 3,5% organicky viazaného chlóru.

3. Podobne aj pri chlorácii AS-L účinkom 2,5 mólu NaOCl a 0,35 mólu NaOH, keď prebiehalo silné odštiepovanie CO₂, takže alkalita reakčnej zmesi značne klesla, našlo sa 3,9% naviazaného organického chlóru. (Pozri predchádzajúce kapitoly.)

Z toho vidieť, že pri nižšej alkalite je obsah chlóru naviazaného na lignín vyšší.

IV Vplyv chlórnanu na metoxylové skupiny

V pôvodnom AS-L sa podľa Vieböckovej a Schwappachovej metódy [29] našlo 8,85% metoxylových skupín. V preparáte po chlorácii účinkom 0,5 mólu NaOCl/100 g AS-L pri 25° C, v prítomnosti 0,35 mólu NaOH sa našlo 9,5% metoxylov a 2,11% organického Cl. V preparáte chlórovanom za tých istých podmienok, avšak pri teplote 95° C sa zistilo 9,4% metoxylov a 1,59% organického chlóru. Preparát získaný ako v prvom prípade, ale v neutrálnom prostredí mal už menej metoxylov (8,7%), kým preparát chlórovaný 2,5 mólmí NaOCl/100 g AS-L mal už len 4,3—4,5% metoxylov.

Z toho vidieť, že metoxylov pri použití menšieho množstva chlórnanu v alkalickom prostredí nielen neubudlo, ale že tu dokonca badať určitý prírastok. To dokazuje, že v uvedených reakčných podmienkach nie sú ešte metoxylové skupiny (a teda ani fenylové jadro) napadnuté, ale že sa oxydačne štiepi bočný reťazec, čím sa znižuje váhový pomer medzi molekulou základnej stavebnej jednotky lignínu a metoxylovej skupiny. Odštiepovanie metoxylových skupín nastane až pri použití značnejšieho nadbytku chlórnanu a za zníženej alkality.

Šúhrn

Pri pôsobení chlórnanov na AS-L lignín v alkalickom a neutrálnom prostredí prebieha jednak chlorácia, jednak oxydácia lignínu. Podobne ako pri iných typoch lignínu aj pri AS-L zvyšovanie alkality a teploty podporuje oxydáciu na úkor chlorácie. Za pridania chlórnanu v množstve do 1 mólu/100 g AS-L v alkalickom prostredí sa oxydačne štiepi predovšetkým bočný reťazec lignínu, kým metoxyly zostávajú nedotknuté. Až ďalším pridávaním chlórnanu a znižovaním alkality odštiepujú sa metoxyly, pričom sa zvyšuje rozpustnosť preparátu vo vodnom a mierne kyslom prostredí. Preparáty získané s menším množstvom chlórnanu (do 1 mólu/100 g AS-L) sa podobne ako pôvodný AS-lignín v alkalickom prostredí rozpúšťajú a v kyslom sa zrážajú.

**К ИССЛЕДОВАНИЮ СВОЙСТВ АС-ЛИГНИНА (I)
ХЛОРИРОВАНИЕ АС-ЛИГНИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИПОХЛОРИДОВ**

ЯН ПОЛЧИН

Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности, Братислава

Выводы

Действием гипохлоритов на АС-лигнин в щелочной и нейтральной средах происходит с одной стороны хлорирование, с другой стороны окисление лигнина. Подобно другим типам лигнина повышение щелочности и температуры поддерживает окисление АС-лигнина в ущерб хлорирования. После прибавления гипохлорита (в 1 моль гипохлорита 100 г АС лигнина) в щелочной среде разрывается окислительным путем прежде всего боковая цепь лигнина, между тем как метоксильные группы останутся нетронутыми. Только после продолжающегося прибавления гипохлорита при понижении щелочности происходит отщепление метоксильных групп. Одновременно повышается растворимость препарата в водной, умеренно кислой среде. Препараты, получаемые с меньшим количеством гипохлорита (чем в 1 моль 100 г АС-лигнина) подобно первоначальному АС-лигнину в щелочной среде растворяются, а в кислой осаждаются.

Получено в редакции 12-го октября 1953 г.

**BEITRAG ZUM STUDIUM DER EIGENSCHAFTEN VON AS-LIGNIN (I)
CHLORIERUNG VON AS-LIGNIN MIT HYPOCHLORITEN**

JÁN POLČÍN

Forschungsinstitut der Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Hypochloriten auf AS-Lignin im alkalischen und neutralen Gebiete erfolgt einerseits eine Chlorierung, andererseits eine Oxydation des Lignins. Ähnlich wie bei anderen Lignintypen, so auch bei AS-Lignin, wird durch eine Erhöhung der Alkalität und Wärme die Oxydation auf Kosten der Chlorierung gefördert. Durch Beifügung von Hypochlorit in einer Menge von 1 Mol auf 100 g AS-L im alkalischen Gebiete wird vor allem die Seitenkette des Lignins oxydativ gespalten, während die Methoxyle unberührt bleiben. Bei weiterer Zugabe von Hypochlorit und Erniedrigung der Alkalität werden auch die Methoxyle abgespalten, wobei sich die Löslichkeit des Präparates in wässrigem und mässig sauren Gebiete erhöht. Präparate, welche unter Anwendung einer geringeren Menge Hypochlorit (bis zu 1 Mol auf 100 g AS-L) erhalten wurden, lösen sich ähnlich wie das ursprüngliche AS-L im alkalischen Gebiete auf und werden im sauren Gebiete ausgefällt.

In die Redaktion eingelangt den 12. X. 1953

LITERATÚRA

1. Boríšek R., Čs. pat. prihl. 3589 (1948).
2. Cross C. F., Bevan E. J., J. chem. Soc. 38, 666 (1880).
3. Heuser E., Sieber R., Z. angew. Chem. 26, 801 (1913).

4. Jansen G. W., Bain J. W., *Canad. J. Res.* 279 (1937).
5. Waeting P., *Z. angew. Chem.* 41, 493 (1928); 41, 1001 (1928).
6. Rosenberger N. A., *Mat. Inst. Bum.* 2, 3 (1933).
7. Müller O. A., *Papierfabrikant* 27, 28 (1939).
8. Tropsch H., *Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle* 6, 301 (1933).
9. Freudenberg K., *Papierfabrikant* 37, 28 (1939); 62, 1554 (1929).
10. Feustel J. C., Byerst H. G., *Soil. Sci.* 42, 11 (1936).
11. Aulin—Erdtmann, *Svensk. kem. Tidskr.* 55, 116 (1943).
12. Lautsch W., Piazzolo G., *Ber.* 73, 317 (1949).
13. Kratzl K. a spol., *Mh. Chem.* 67, 185 (1948); 80, 271 (1949).
14. Ahlström A., *Nór. pat.* 74 547 (1943).
15. Krushel R. a spol., *Tappi* 32, 2, 67 (1950); 33, 5, 244 (1950).
16. Hilpert R. S., *Hauptversamml. Ver. Zellst. Papier. Chem. Ingen.* 19, 25 (1941).
17. Chandelon, *Ber.* 16, 1749; ref. L. Cohn, *Arbeitsmet. org. chem. Lab.*, Hamburg-Leipzig 1900, 352—355.
18. Fierz—David H. E., Blangey L., *Farbenchemie*, Wien 1947, 140.
19. Rys L., *Studie o bílení sulfitové celulosy*, Praha 1930.
20. Carmondy W. R., Mears J. S., *Paper Trade J.* 106, 20, 38 (1938).
21. Giertz H. W., *Svensk Papperstidn.* 46, 152 (1943).
22. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 558.
23. Larson L. L., *Paper Trade J.* 113, 20, 25 (1941).
24. Karatejev A. V., *Ž. priklad. chim.* 13, 751 (1940); ref. *Chem. Zbl.* II, 2617 (1940).
25. Brauns F. E., *Paper Trade J.* 103, 5, 36 (1936).
26. Polčín J., doteraz neuvěřené.
27. Votoček E., *Chemie anorganická*, Praha 1945.
28. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950, 148; O. Tomíček, *Potenciometrické titrace*, Praha 1941, 35.
29. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950, 467.

Došlo do redakcie 12. X. 1953