

## PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU VLASTNOSTÍ AS-LIGNÍNU (II) ELEMENTÁRNE ZLOŽENIE A FUNKČNÉ SKUPINY

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Ako sa už viackrát publikovalo, pri tlakovom zahreve sulfitového výluhu s amoniakom sa získava v kyslom prostredí nerozpustný produkt, tzv. alkalisulfitolignín, označovaný aj AS-lignín alebo ASL [1, 2, 3, 4]. V tejto práci uvádzame elementárne zloženie a obsah najdôležitejších funkčných skupín niekoľkých preparátov uvedeného lignínu.

### A. Elementárne zloženie AS-lignínu

Ako vidieť z tab. 1, elementárne zloženie AS-lignínových preparátov, pokiaľ ide o uhlík a vodík, pohybuje sa v rozmedzí iných bežných preparátov lignínu, a to 5–6 % H a 60–63 % C. Údaje sú prepočítané na bezpopolné preparáty.

Tabuľka 1

číslo preparátu ASL	C v %	H v %	popol v %	poznámky
1	61,44	5,69	1,59	pozri experimentálnu časť
2	62,29	5,62	0,44	pozri experimentálnu časť
3	60,78	5,73	0,77	podľa V. Staníka [5]
4	62,06	5,80	1,99	podľa V. Staníka [5]
5	60,17	5,88	2,30	

Pri podrobnejšom skúmaní AS-lignínu sa však zistilo, že neobsahuje len uhlík, vodík, kyslík, prípadne síru, ale aj dusík, a to pomerne pevne viazaný na lignínovú molekulu [6].

V tab. 2 udávame množstvo naviazaného dusíka pri niektorých AS-lignínoch (prepočítané na suchú organickú látku).

Z údajov vidieť, že kým anorganicky viazaný dusík sa prakticky dialýzou úplne odstráni, množstvo organicky viazaného dusíka zostáva takmer nezmenené. Tak isto sa napr. nemení množstvo organického dusíka sušením pri 105 °C, ba značná časť dusíka zostane v ligníne aj po halogenácii [6]. Ak sa pri príprave ASL použijú drastickejšie reakčné podmienky alebo sa v reakčnej zmesi zvýši koncentrácia amoniaku, obsah dusíka mierne stúpne.

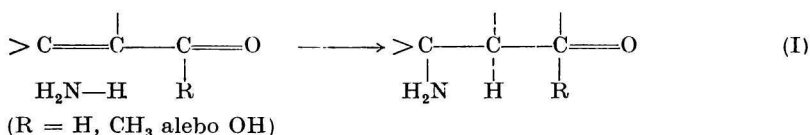
Uvažujme o schopnosti lignínu viazať amoniak. Vo väčšine prípadov reaguje amoniak s organickými zlúčeninami iba za tvorby labilných zlúčenín (výnimku tvorí predovšetkým tvorba amínov substitúciou za halogén). Napríklad známe sú reakcie karbonylových skupín s amoniakom, pri ktorých sa

tvoria adičné zlučeniny aldehydamoniaky a ketónamíny, ktoré sa rozkladajú napr. už pôsobením kyselín podobne ako adičné zlučeniny karbonylu s bisulfitmi. Iný spôsob reakcie amoniaku s organickými látkami by sa dal očakávať adíciou amoniaku na dvojitú väzbu. Avšak na jednoduché olefinické zlučeniny

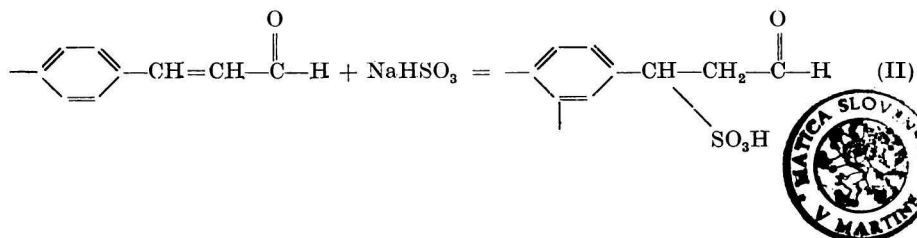
Tabuľka 2

číslo preparaátu	druh AS-lignínu	dusík v %			poznámka
		celkový	anorganický	organický	
1	ASL technický, čistený dialýzou	2,71	0,14	2,57	pripravený z č. 3
2	ASL z výpalkov, čistený dialýzou	1,51	0,20	1,31	
3	ASL technický, sušený na vzduchu	4,83	1,73	3,10	
4	ASL technický, sušený pri 105 °C	4,45	1,51	2,94	pripravený z č. 3
5	ASL pripravený pri 260 °C, 50 atm s 2 % NH <sub>3</sub> (2 hodiny)	4,00	0,24	3,80	
6	ASL pripravený zahrievaním technického ASL s 20 % NH <sub>3</sub> + 1,5 % Cu pri 160 °C			4,05	pripravený z č. 3 [6]

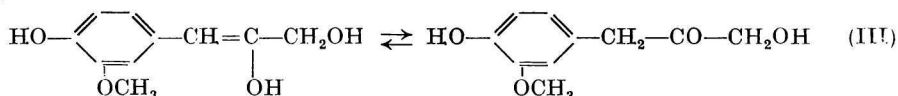
sa amoniak neaduje [7]. Naproti tomu veľmi dobre a za tvorby pevnej chemickej väzby prebieha adícia amoniaku na dvojitú väzbu, ak sa v jej blízkosti (v  $\alpha$ -polohe) nachádza karbonyl:



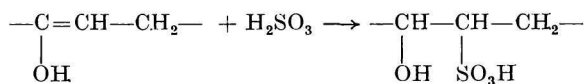
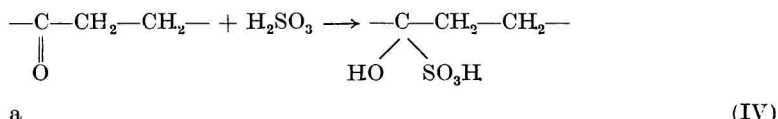
V súhlase s elektrónovou teóriou sa dusík naviaže do  $\alpha$ -polohy, na pozitívne polarizovaný uhlík, vzdalenejší od karbonylu, ktorého kyslík udáva polaritu celej zlučeniny. Táto adícia sa nápadne podobá adícii kyseliny siričitej na lignín, ktorú predpokladal Klason pri kalciumbisulfitovom varení buničiny [8]:



Nedostatkom tejto teórie je, že dosiaľ sa celkom bezpečne nepodarilo v ligníne dokázať také množstvo dvojitych väzieb, ktoré by stačilo na tvorbu uvedených zlúčenín. Vzhľadom na to, že celý rad reakcií lignínu by sa dal vysvetliť prítomnosťou dvojitej väzby v jeho molekule, predpokladajú najnovšie viacerí bádatelia (Hibbert, Wacek, Kratzl, Šoriginová a iní) prítomnosť tzv. maskovaných dvojitych väzieb, čo by sa dalo vysvetliť takou konfiguráciou bočného reťazca lignínovej fenypropánovej stavebnej jednotky, ktorá je schopná keto-enolového prešmykovania, takže môže reagovať buď s karbonylovou skupinou ketoformy, alebo s dvojitou väzbou enolformy. Napríklad Šoriginová predpokladá na základe svojich známych pokusov s rozkladom lignínu kovovým sodíkom v kvapalnom amoniaku za stavebnú jednotku lignínu  $\beta$ -oxykonilferylalkohol [9, 10]:

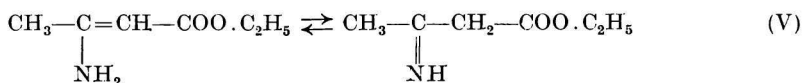


K podobnému názoru prišiel aj Hibbert [11] na základe pokusov s etanolýzou lignínu. V N. Nikitin, ktorý si overoval možnosť uvedenej konfigurácie lignínu na alkalilignínoch [12], vypracoval dokonca novú teóriu sulfonácie lignínu kyslými siričitanmi. Pritom predpokladá, že labilne viazaná síra je adičný produkt kyseliny siričitej s karbonylom ketoformy a pevne viazaná síra (sulfonická) zasa adičný produkt enolformy [13]:



O prítomnosti enolických skupín v lignínoch svedčí aj ich reakcia s halogénmi, resp. uvoľňovanie jódu z kyseliny jodovodíkovej chlórovanými a brómovanými lignínmi (VI) [6]. Táto reakcia sa môže pričítať i chinónovej štruktúre halogenovaných lignínov, avšak na druhej strane sa musí brať do úvahy skutočnosť, že ju dávajú, i keď v menšej miere, aj ligníny chlórované v bezvodom prostredí [6].

Na keto-enolovej predpokladanej konfigurácii lignínovej stavebnej jednotky dala by sa vysvetliť aj reakcia lignínu s amoniakom. Je totiž známe, že podobné zlúčeniny viažu amoniak. Napríklad acetooctan etylnatý viaže amoniak takto:



Pri lignínsulfónových kyselinách je síce časť týchto skupín už obsadená sírou, avšak ustavičným ustalovaním chemickej rovnováhy vznikajú ďalšie enolické skupiny, takže je možná i reakcia s amoniakom.

Reakciu  $\text{NH}_3$  s lignínom možno vysvetliť aj iným spôsobom. Ak totiž porovnáваме obsah síry v kyseline lignínsulfónovej, v ktorej je obyčajne 7—9 % viazanej síry (z toho je 5—6 % viazanej pevne a 1—3 % labilne, aldehydicky, resp. karbonylove), s obsahom síry v rozličných preparátoch ASL (3—4 %, pozri tab. 3 a 4), vidieť nápadný pokles síry pri tlakovej reakcii lignínsulfónových kyselín s amoniakom. Je celkom možné, že pevne viazaný amoniak v ASL nastúpil na miesto odštiepenej sulfonickej síry. Labilne viazanú síru vytlačí amoniak prakticky všetku, pričom je pravdepodobné, že sa viaže aj na jej miesto, pravda, tak isto v labilnej forme, v ktorej sa ťažko analyticky dokáže popri anorganickom  $\text{NH}_3$ .

Napokon treba spomenúť ešte jednu možnosť reakcie amoniaku pri tlakovom zahreve so sulfitovými výluhmi, a to s cukrami, resp. s ich rozkladnými produktmi — predovšetkým s humínmi. Počla zistenia R. Boríška [1], ktorý zahrieval rozličné cukry s amoniakom za podmienok výroby ASL, tieto látky sa väčšinou rozpúšťajú vo vode, takže pri izolácii ASL prechádzajú do filtrátu a iba v menšej miere môžu znečisťovať ASL.

Organická síra v ASL (3—4 %) je prakticky všetka viazaná sulfonicky. Aldehydicky (lepšie povedané karbonylove) viazaná síra, resp. kysličník siričitý, ktorý je bežne prítomný v lignínsulfónových kyselinách [1, 14], je v AS-lignínoch iba vo veľmi malom množstve, a to tak isto len v preparátoch, ktoré boli z reakčnej zmesi vylúčené pomocou kysličníka siričitého. Táto vec je úplne jasná, pretože pri tlakovom zahreve s amoniakom sa musí odštiepiť všetok labilne viazaný  $\text{SO}_2$ . Pri opätovnom zavádzaní  $\text{SO}_2$  do reakčnej zmesi sa môže na lignín naviazať už len nepatrné množstvo kysličníka siričitého, pretože karbonylové skupiny sú jednak pozmenené alkalickým prostredím, jednak blokové amoniakom. Údaje o množstve aldehydického  $\text{SO}_2$  v niektorých vzorkách sulfitových výluhov, výpalkov a AS-lignínu sú uvedené v tab. 3 (prepočítané na suchú bezpopolnú látku).

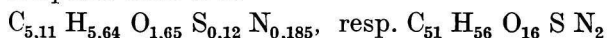
Z dosiaľ uvedených údajov o elementárnom zložení AS-lignínu vyplýva, že obsahuje priemerne 61,34 % C, 5,70 % H, 3,65 % S, 1,83 % N a 27,17 % O (stanovené ako rozdiel do 100 %).

Presné elementárne zloženie štyroch rozličných preparátov ASL je uvedené v tab. 4 (hodnoty sú prepočítané na bezpopolný produkt).

### *B. Empirické zloženie a funkčné skupiny AS-lignínu*

Podľa elementárnych analýz má AS-lignín takéto empirické zloženie:

Preparát ASL č. 1:



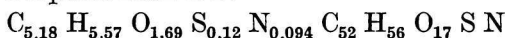
Tabuľka 3

číslo	druh lignínu	SO <sub>2</sub> v %		poznámka
		aldehyd.	anorg.	
1	sulfitový výluh nezahustený (13,13 %)	2,06	0,48	
2	sulfitový výluh zahustený (58 %)	1,40	0,32	
3	výpalky zahustené (53 %)	1,35	0,42	
4	výpalky sušené (91 %)	1,44	0,27	
5	výpalky — sodná soľ, pH 7 (suš. 23 %)	1,30	0,23	pripravené z č. 4
6	výpalky — sodná soľ (zahustené 41 %)	1,00	0,16	
7	výpalky — sodná soľ (vysušené 100 %)	0,36	0,12	
8	výpalky — amónna soľ (100 %)	0,31	0,51	
9	výpalky — amónna soľ po tlakovom zohrevení s 3 % NH <sub>3</sub>	0,00	0,23	pripravené z č. 8
10	ASL technický, čistený dialýzou	0,20	0,03	izolovaný po NH <sub>3</sub> -tlakovom zohrevení s SO <sub>2</sub>
11	ASL pripravený z č. 9	0,00	0,00	izolovaný po NH <sub>3</sub> -tlakovom zohrevení s HCl

Tabuľka 4

číslo preparátu ASL	% C	% H	% S	% N	% O	poznámka
1	61,44	5,69	3,89	2,57	26,41	pozri experimentálnu časť
2	62,29	5,62	3,79	1,31	26,99	—, —
3	60,78	5,73	3,27	1,63	28,59	podľa V. Staníka [5]
4	62,06	5,80	3,64	1,38	27,12	—, —
priemer	61,34	5,71	3,65	1,72	27,55	

Preparát ASL č. 2:

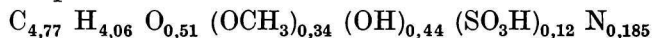


Z tohto empirického zloženia, pravda, nemožno ešte usudzovať o zvláštnych chemických vlastnostiach ASL. Presnejší obraz o chemickej povahe a reaktivite dostaneme po stanovení jednotlivých funkčných skupín. Za týmto účelom boli v AS-ligníne stanovené metoxylové skupiny a hydroxylové skupiny. Ako sme už spomenuli v predchádzajúcom odseku o elementárnom zložení ASL, prítomná síra je prakticky všetka viazaná sulfonicky, teda známy je aj obsah sulfoskupín. Obsah jednotlivých funkčných skupín v AS-ligníne je uvedený v tab. 5 (hodnoty sú prepočítané na bezpopolný produkt). Z uvedených údajov vyplýva toto „racionálne“ zloženie pre jednotlivé vzorky AS-lignínu:

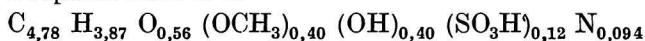
Tabuľka 5

číslo preparátu ASL	OCH <sub>3</sub> v %	OH v %	SO <sub>3</sub> H v %	O (zvyšné) v %
1	10,52	7,59	9,83	8,16
2	12,59	6,57	9,58	8,97

Preparát ASL č. 1:

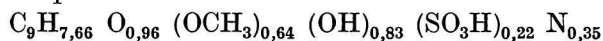


Preparát ASL č. 2:

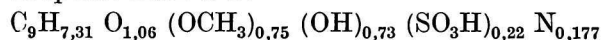


Mnohí bádatelia s výhodou prepočítavajú zloženie lignínov na základ C<sub>9</sub> (t. j. na predpokladané fenypropánové jadro ako stavebnú jednotku lignínu). Obidva uvedené vzorce by potom dostali tvar:

Preparát ASL č. 1:



Preparát ASL č. 2:



Tieto vzorce majú hodnotu iba porovnávaciu, t. j. ukazujú aspoň približne, aké chemické zmeny podstúpil lignín pri jednotlivých chemických krokoch.

Stanovenie molekulového vzorca lignínu predbežne neprichádza do úvahy, pretože lignín je látka makromolekulová a polydisperzná, vždy znečistená väčším alebo menším množstvom cudzích látok (najmä rozkladnými produktmi cukrov — humínmi), ktoré sa dosiaľ známymi metódami nedajú úplne odstrániť.

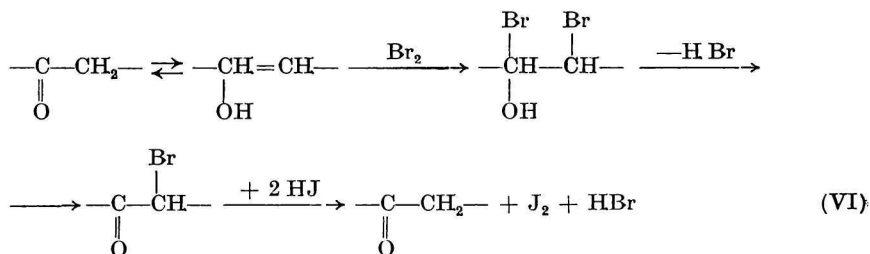
Popri uvedených funkčných skupinách stanovených kvantitatívne AS-

lignín obsahuje ešte aj iné funkčné skupiny. Napríklad reakcia s JCl, resp. JBr v kyseline octovej poukazuje na prítomnosť dvojitéch väzieb [6]. V tab. 6 sú uvedené jódové čísla stanovené s JCl podľa Wysa [20], a to ako v ASL, tak pre porovnanie aj v niektorých iných druhoch lignínu.

Tabuľka 6

materiál	jódové číslo
AS-lignín (č. 3)	71,9
sulfátový lignín (vyzrážaný zo sulfátového výluhu s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	103,8
etanollignín zo smreka	84,5
výpalky zo sulfitových výluhov (sodná soľ)	27,1
smreková drevná múčka	19,6
smreková bielená celulóza	1,95
chlórovaný ASL vo vode (obsah 20 % Cl)	0,0

Z uvedených výsledkov vyplýva, že ASL by mal obsahovať 6,796 % —C=C— na 100 g. Túto hodnotu nemôžeme však počítať za úplne istú, pretože menením podmienok stanovenia (napr. pomer lignínu k JCl, koncentrácia JCl, reakčná doba a pod.) menia sa aj hodnoty naviazaného JCl. Dvojité väzby môžu pochádzať z keto-enolového prešmykovania, pretože AS-lignín po halogenácii chlórrom alebo brómom uvoľňuje z kyseliny jodovodíkovej jód, čo možno vyjadriť reakčnou schémou:



Túto reakciu dávajú aj iné druhy lignínov [6], a to po bežnej halogenácii, ako aj po veľmi krátkom pôsobení brómu podľa Meyerovej metódy.

## Experimentálna časť

### 1. Prípravy vzoriek na analýzu

Vzorky, z ktorých sa robili elementárne analýzy, podrobili sa najprv čisteniu predovšetkým za účelom odstránenia anorganických solí. Obyčajným premývaním sa tieto soli dali iba veľmi ťažko odstrániť, pretože niektoré z nich boli vo vode len málo rozpustné

(napr.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ). Preto sa preparáty čistili tzv. elektrodialýzou v suspenzii. Na tento účel sa použil bežný dialyzátor z novoduru [6]. Ako katóda slúžila sieťka z nehrdzavejúcej ocele, ako anóda sa použili grafitové tyčinky. Anolytový a katolytový priestor sme od dialyzovanej suspenzie oddelili celofánovými membránami, ktoré sme na ochranu pred prípadným mechanickým poškodením vložili medzi dve plachtičky zo sklenej látky. Napätie dialyzačného prúdu bolo 90—100 V, intenzita do 2 A. Lignín sa miešal s vodou v pomere 1 : 12 a bol udržiavaný v suspenzii miešaním elektrickou miešačkou. Voda v katolytovom a anolytovom priestore sa vymieňala buď periodicky po 2—4 hodinách (podľa stúpania intenzity prúdu), alebo kontinuálne. Po dialýze sa preparáty sušili vo vákuu a potom sa dosušali v exsíkátoroch nad kyselinou sírovou a  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Preparát ASL č. 1 je technický produkt, preparát ASL č. 2 je produkt pripravený laboratórnym postupom.

### 2. Stanovenie uhlíka a vodíka

Uhlík a vodík sme stanovovali elementárnou analýzou podľa Dennstedta [15] s platinovým kontaktom a náplňou  $\text{PbO}_2$  na zachytenie spalných produktov síry a dusíka.

### 3. Stanovenie síry

Celková síra sa stanovovala jednak metódou Dennstedtovou [15], jednak metódou Grote Krekellerovou [16] alebo Pringskeimovou [17].

Anorganicky a aldehydicky viazaný  $\text{SO}_2$  (tab. 3) sme stanovovali potenciometrickou titráciou 0,1 N roztokom chlóraminu alebo jódu [18].

### 4. Stanovenie dusíka

Anorganický dusík (tab. 2) sa stanovoval destilačnou metódou hydroxydom sodným. Celkový dusík sa stanovil podľa Kjeldahla mineralizáciou vzorky koncentrovanej kyselinou sírovou za prítomnosti  $\text{CuSO}_4$ . Ako organicky viazaný dusík sa označuje rozdiel medzi obsahom dusíka stanoveného podľa Kjeldahla a dusíka stanoveného destilačne.

### 5. Stanovenie metoxylových skupín

Obsah metoxylov v jednotlivých preparátoch sme stanovili Zeiselovou metódou modifikovanou Schwappachom a Vieböckom [17]. Pre zaujímavosť sú obsahy metoxylov v rozličných iných preparátoch AS-lignínov (prepočítané na bezpopolnú a suchú organickú látku) uvedené v tab. 7.

Tabuľka 7

druh preparátu	% $\text{OCH}_3$	poznámka
ASL technický	8,85	
ASL technický, prezrážaný cez lúh	8,80	
ASL technický, čistený ionitmi	10,0	
ASL laboratórny, čistený dialýzou	12,59	
ASL technický, čistený dialýzou	10,52	
ASL čistený cez fenol. roztok	12,9	podľa V. Staníka [5]
ASL získaný pri 260 °C a 50 atm, technický	8,80	



### 6. Stanovenie hydroxylových skupín

Hydroxylové skupiny sa stanovovali tak, že sa preparát trikrát za sebou nametyval dimetylsulfátom. Potom sa v ňom obsah metoxylov stanovil podobne ako v predchádzajúcom odseku.

### Súhrn

Lignín získaný pri tlakovom záhreve sulfitového výluhu s amoniakom (AS-lignín) obsahuje organicky viazaný dusík a znížené množstvo síry. Väzba dusíka sa vysvetľuje jednak možnosťou adície na enolové väzby, jednak substitúciou na mieste odštiepenej sulfoskupiny. Na prítomnosť keto-enolovej konfigurácie poukazuje vylučovanie jódu pri pôsobení kyseliny jodovodíkovej na halogénderiváty lignínu.

Množstvo metoxylových skupín v AS-ligníne (jedna na základnú jednotku lignínu s C<sub>9</sub>) ostáva takmer zachované.

### ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ ОСОБЕННОСТЕЙ AS-ЛИГНИНА (II) ЭЛЕМЕНТАРНОЕ СЛОЖЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

ЯН ПОЛЧИН

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Bratislave

### Выводы

Лигнин, полученный при нагревании под давлением сульфитного щелока с аммиаком (AS-лигнин), содержит органически связанный азот и уменьшенное количество серы. Связь азота объясняется отчасти возможностями существования аддивных свойств по отношению к эноловым связям или субституцией на место отщепленных сульфогрупп. На присутствие keto-эноловой конфигурации указывает выделение иода при действии иодистого водорода на галогендериваты лигнина.

Количество метоксиловых групп в AS-лигнине (одна на основную единицу лигнина с C<sub>9</sub>) остается почти без изменения.

Поступило в редакцию 5. I. 1956 г.

### BEITRAG ZUM STUDIUM DER EIGENSCHAFTEN VON AS-LIGNIN (II)

### ELEMENTARZUSAMMENSETZUNG UND FUNKTIONELLE GRUPPEN

JÁN POLČÍN

Forschungsinstitut der Zelluloseindustrie in Bratislava

### Zusammenfassung

Lignin, gewonnen bei der Druckerhitzung von Sulfitzelluloseablage in Gegenwart von Ammoniak (AS-Lignin) enthält organischgebundenen Stickstoff und eine verminderte

Menge Schwefel. Die Bindung von Stickstoff erklärt sich teils durch die Möglichkeit der Addition an die Enolbindungen, teils durch Substitution an der Stelle der abgespaltenen Sulfogruppen. Auf die Anwesenheit der Keto-Enol-Konfiguration deutet die Abscheidung von Jod bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Halogenderivate des Lignins.

Die Menge an Methoxylgruppen im AS-Lignin (eine Gruppe je Grundeinheit des Lignins mit C<sub>6</sub>) bleibt fast völlig erhalten.

In die Redaktion eingelangt den 5. I. 1956

#### LITERATÚRA

1. Boríšek R., Dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1951. 2. Boríšek R., Čs. pat. 84 217; Brit. pat. 691 911; Rak. pat. 179 112, 175 785; Švajč. pat. 290 9 4. 3. Polčín J., Chem. Zvesti 8, 227 (1954). 4. Polčín J., Chem. Zvesti 9, 254 (1955). 5. Staník V., dosiaľ nepublikované. 6. Polčín J., Dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1954. 7. Hückel W., *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I*, Leipzig 1952, 464, 471, 481, 492. 8. Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i cellulozy*, Moskva-Leningrad 1951, 148; Brauns F. E., *Chemistry of lignin*, New York 1952, 379. 9. Nikitin N. J., *Chimija drevesiny*, Moskva-Leningrad 1951, 311. 10. Semečkina A. F., Šorigina N. N., Ž. obšč. Chim. 23, 1593 (1953).

11. Brauns F. E., *Lignin* (Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe), Wien 1948, 217—224; Nikitin N. J., *Chimija drevesiny*, Moskva-Leningrad 1951, 299; Brauns F. E., *Chemistry of Lignin*, New York 1952, 465 n. 12. Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i cellulozy*, Moskva-Leningrad 1951, 311. 13. ibid 150. 14. Boríšek R., Chem. Zvesti 4, 328 (1950). 15. Dennstedt M., *Vereinfachte Elementaranalyse* (fotokopia). 16. Boríšek R., Janíková E., *Papír a celuloza* 4, 98 (1954). 17. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950, 147. 18. Polčín J., Chem. Zvesti 5, 300 (1951). 19. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950, 467. 20. Wys J. J. H., Ber. 31, 750 (1898).

Došlo do redakcie 5. I. 1956