

Polyporus sulphureus proti vyše uvedeným mikroorganizmom. *B. coli* sa ukázalo podstatne citlivejšie voči výluhu ako *Staphylococcus aureus*. Citlivosť *Mycobacterium opacum* stojí asi uprostred medzi oboma uvedenými druhmi.

#### S u m a r y.

The author continued in searching of watery lye of higher fungi and examined their antibiotic properties against *Bacterium coli*, *Staphylococcus aureus* and *Mycobacterium opacum*.

Further on the author continued in testing the watery lye of *Polyporus sulphureus* against the aforementioned microorganisms. *B. coli* proved fundamentally to be more sensitive against the lye than *Staphylococcus aureus*. The sensibility of *Mycobacterium opacum* remains about the middle between the two species cited.

*Z mikrobiologického oddelenia Výskumného ústavu Dynamit-Nobel, národný podnik, Bratislava.*

#### L i t e r a t ú a.

1. Nemeč, P. Chem. zvesti 6, 169 (1947); 2. Foster, J. W., Woodruff, H. B., J. Bacteriol 47, 199 (1947); 3. Abraham, A. P. Chain, E., Fletcher, C. M., Florey, H. W., Gardener, A. D., Heathy, N. G., Jennings, M. A., Lancet 241, 177, (1941); 4. Florey, H. W., Jennings, M. A., Brit. J. exp. Pathol. 23, 120 (1941)

## Vylučovanie organickej hmoty zo sulfitového výluhu

RUDOLF BORIŠEK

### II. zpráva.

Berúc do úvahy slozenie výluhu (kvalitatívne: kyselina ligninsulf.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , cukry,  $\text{SO}_4^{--}$ , prchavé kyseliny, furfuro), uvažujeme, čo sa deje s týmito komponentmi pri srážaní s kyselinami.

Prchavé kyseliny (octová a mravčia), ďalej čiastočne furfuro,  $\text{SO}_2$  voľný i aldehyd, viazaný uniknú bez zmeny na konci reakcie v autokláve v odplynoch.  $\text{Ca}^{++}$  sa vysráža ako  $\text{CaSO}_4$ . Pentózy pri pomalom zahrievaní dajú čiastočne furfuro, pri prudkom ohriati vzniknutý furfuro alebo sám polymerizuje, alebo cukry pri tejto reakcii dávajú humíny (2 gr sacharózy po kondenzácii daly 1.6—1.8 gr tmavej nerozpustnej hmoty.)

Kyselina ligninsulfónová sa vylúči v nerozpustnej forme, ďalšia kondenzácia prebehne pri sušení na  $105^\circ\text{C}$  s malým prebytkom

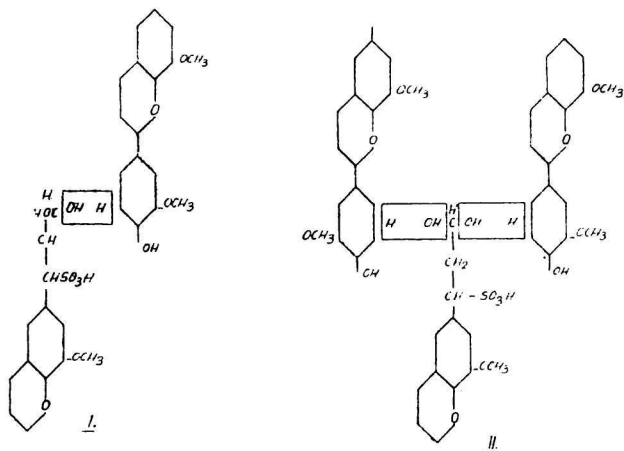
kom, cca 0.5%  $H_2SO_4$  a hmota sa stane úplne nerozpustnou vo vode. (Táto dodatočná kondenzácia upomína na lignin získaný z natívneho ligninu pri hydrolýze dreva). Že tu nejde o zuhľoňovanie organickej hmoty, svedčí zachovaná schopnosť vymieňať kationy.

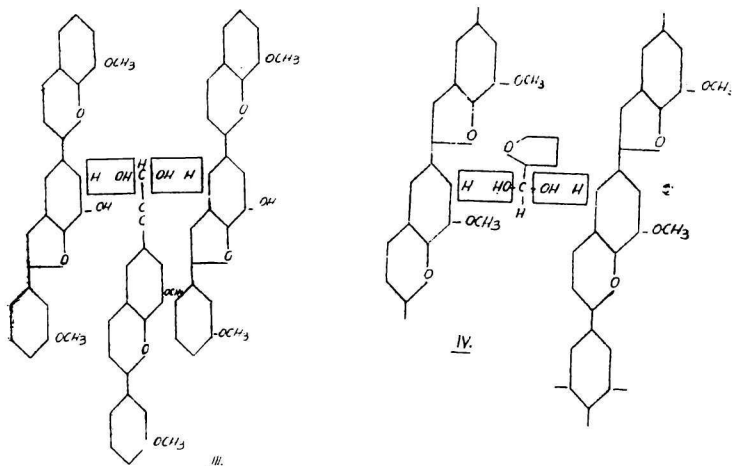
Kvantitatívne vylučovanie organickej hmoty je spojené aj s vylučovaním sa cukrov v nerozpustnej forme (20—30 g/lit. cukrov = 18—25% na sušinu).

K štúdiu kondenzácie kyseliny ligninsulfónovej nemusíme ani úplne akceptovať Freudenbergov vzorec, stačia nám Freudenbergom a Hägglundom zistené funkčné a koncové skupiny a z nich fakt, že kyselina ligninsulfónová má aldehydické skupiny na reťazci, aromatické jadro s dvoma až troma vodíkovými miestami a fenolické skupiny. Považujme teraz celé vylučovanie kyseliny ligninsulfónovej účinkom kyselín za kondenzáciu složitého fenolu s aldehydicky zakončenými jadrami ligninu. Pritom môže ísť o tvorbu filárnej makromolekuly (I), alebo o reťazenie (II), ktoré môže viesť k nízkomolekulárnym frakciám, alebo o reťazenie a tvorbou trojrozmerných molekúl medzi lineárnymi makromolekulami (III). Tvorbu reťazových trojrozmerných molekúl môže podporovať aj furfurool, vznikajúci z pentóz (IV).

Porovnajme teraz vlastnosti (fyzikálne a chemické) jednotlivých foriem ligninu s formami fenoldormaldehydovej kondenzácie:

1. Sulfitový výluh zohrievaný pod tlakom s 1  $cm^3$  koncent.  $H_2SO_4$  na 100  $cm^3$  výluhu pri rýchlom zohriatí na 150° C dáva hmotu, po vysušení nerozpustnú, nie termoplastickú, čo poukazuje na trojrozmernú molekulu fenoplastov (malú rozpustnosť vo vode spôsobuje  $SO_3H$  lyofilná skupina a nízkomolekulárne frakcie). Kondenzácia nie je taká dokonalá, lebo prebieha v nadbytku vody, ale ak sa suší pri 105° C s  $H_2SO_4$  zvyšujúcou v hmote z reakcie, prebehne úplne a má vlastnosti C-formy fenoplastov.





2. Ak sa kondenzácia vedie pomaly na 150° C (dvojnásobný čas), alebo ak pri 150° C necháme klesnúť teplotu na 120° C, alebo ak pridáme malé množstvo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, výluh sa nevysráža, zhrubne, zmazľavie a niekedy má termoplastické vlastnosti (lyofilná SO<sub>3</sub>H skresľuje trochu tieto vlastnosti). Táto forma zahriatím v autokláve neprejde do tretej formy (pre nadbytok vody). Po pridaní malého množstva kyseliny, alebo po vysušení v sušiarňi (odstránenie vody z reakcie) prebehne kondenzácia ďalej a dostaneme hmotu ako pri normálnom postupe.

3. Zahustené výluhy nad 30 Bé sa vysrážajú bez prídania kyseliny pri 140—150° C. Vzniknutá hmota je nerozpustná, na lome leskle čierna, krehká. Že prešla B-štádiom fenoplastov, svedčia:

a) póry v hmote, ktoré sa utvorili z B-formy uvoľnením plynov (SO<sub>2</sub>, furfurool, metylalkohol),

b) pri kratšom čase reakcie je hmota po otvorení autoklávy plastická a sušením pri 105° C prejde v konečnú formu.

Táto kondenzácia je pravdepodobne podporovaná furfurolom, ktorý spája filárne molekuly v 3-rozmerné.

4. Natívny lignín možno považovať za B-formu s filárnou molekulou. Je nerozpustný, termoplastický. Lignín, ktorý zvýši pri hydrolýze dreva na cukor, je nerozpustný, neprejde do roztoku ani varením s Ca (HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ani s NaOH. Kondenzácia prebehla vplyvom kyseliny s koncovými aldehydmi a ketonickými skupinami na trojrozmernú molekulu. Lignín, získaný z dreva kyslou extrakciou alkoholmi, je termoplastický a rozpustný v organických rozpúšťadlách. Hydrolýzou nastala čiastočná dekondenzácia smerom k A-forme.

5. Za tepla rezoly a rezitoly účinkom alkálií alebo fenolov prechádzajú až v nízkomolekulárne novolaky (1). Podobne lig-

minin z dreva (B-forma) sa dá previesť do roztoku účinkom alkálií a fenolov (fenolignin). Alkalilignin z nátronového varenia je podľa Witzella, Powella a Whitakera (2—3) nízkomolekulárny (C<sub>40</sub>), už okyslením je však pravdepodobne (silné tepelné zafarbenie z reakcie) schopný kondenzácie, ktorá vedie k rozvetveným makromolekulám. Tak isto aj sulfitový výluh je následkom hydrolyzy pevnej kyseliny ligninsulfónovej nízkomolekulárny. Alkalilignin, vysrážaný kyselinou, je po premytí a vysušení ešte čiastočne rozpustený v acetóne i vo vode. Bez premytia (s malým nadbytkom kyseliny) pri sušení prebehne ďalšia kondenzácia na trojrozmerné makromolekuly.

6. Sulfitový výluh varený s NaOH 5—10% pri 170° C, dostáva vlastnosti výluhu z nátronového varenia. Pri tejto reakcii nenastalo len odštiepovanie -SO<sub>3</sub>H, ale nastala i kondenzácia, a to podobná ako u fenoplastov. V alkalickom prostredí za vyššej teploty tvoria sa filárne rozvetvené makromolekuly (Dreher str. 152).

7. Organická hmota zo sulfitového výluhu kondenzovaná s formaldehydom v NaOH má ešte stále malú rozpustnosť, kým kondenzovaním v HCl stáva sa úplne nerozpustná. Sušený sulfitový výluh kondenzovaním s formaldehydom v kyslom prostredí nedáva nijakú hmotu; alkalilignin dá nerozpustnú hmotu vo vode, ale rozpustnú a bobtnajúcu v NaOH.

#### Podmienky kondenzácie kyseliny ligninsulfónovej.

Prvá podmienka kondenzácie kyseliny ligninsulfónovej je odskrytie aldehydickej skupiny, ktorá tvorí s SO<sub>2</sub> adičnú slúčeninu aldehyd-ketonbisulfít (4), viazanú na nízkomolekulárnu, s Na Cl nevysoľiteľnú frakciu ligninsulfónovú (Hägglund-Johnson). Od-



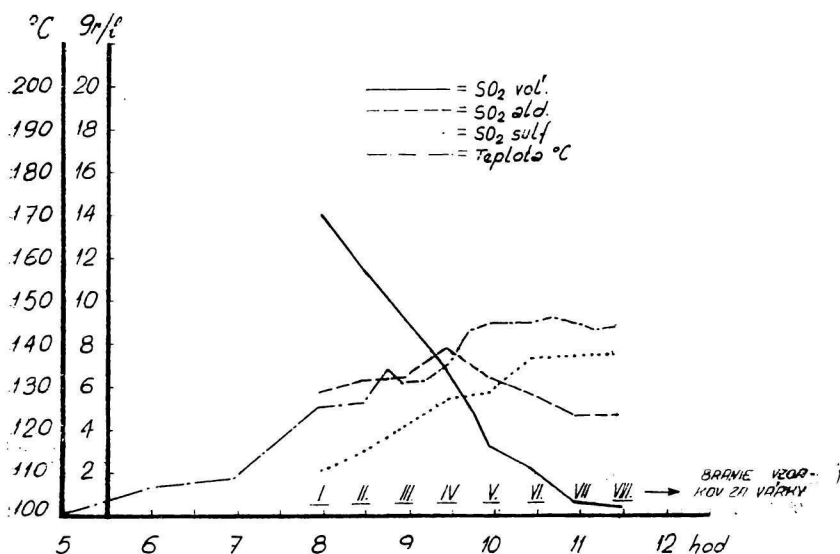
štiepenie SO<sub>2</sub> je reverzibilné. Časť SO<sub>2</sub> aldehydickeho sa rozloží pri neutralizácii s CaCO<sub>3</sub>, časť je rezistentná. SO<sub>2</sub> aldehydicke viazaný na ligninsulfónovú kyselinu je za normálnych podmienok dost stály aj pri pH = 1, kým cukry, furfurool a iné aldehydy SO<sub>2</sub> odštiepujú. Odštiepovanie SO<sub>2</sub> rôznymi kyselinami uvádza tabuľka I.

Tabuľka I. (SO<sub>2</sub> aldehydickeý ostávajúci po varení s kyselinou vo výluhu.)

Kyselina:	varené od 109—112°C	varené 120—123°C	varené 129—133°C	varené 139—142°C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.2 gr/l	1.6 gr/l	0.9 gr/l	0.6 gr/l
CH <sub>3</sub> COOH	3.2 „	3.2 „	3.2 „	3.2 „
HCl	2.8 „	2.5 „	2.5 „	2.2 „
CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	4.1 „	4.1 „	3.5 „	3.2 „
HNO <sub>3</sub>	4.1 „	1.6 „	1.2 „	0.9 „

Z tabuľky vidieť, že ani pri 140° C sa ešte neodštiepi všetok SO<sub>2</sub>, preto je potrebná teplota 150° C, alebo pri nižšej teplote dlhší čas, aby sa uvoľnila aldehydická skupina schopná kondenzácie. Pri všetkých pokusoch, kde sa organická hmota nevysrážala, zistil sa ešte aldehydický SO<sub>2</sub>. Pri pomalom zohrievaní na 150° C, alebo pri vypnutí pri 150° C a ochladení zistilo sa tiež zo 4 g/l ešte 1.7 g/l. Skúšali sme aj kolísanie ald. SO<sub>2</sub> počas várky od 125° C do odluhovania. Výsledky ukazuje pripojený diagram č. 1. Zhusťovaním výluhu nastáva nepatrné odštíepovanie ald. SO<sub>2</sub>, prípadne jeho oxydácia na SO<sub>4</sub> (zistené stúpnutím na 3.4 g/1000 g výluhu z pôvodných 2.0 g).

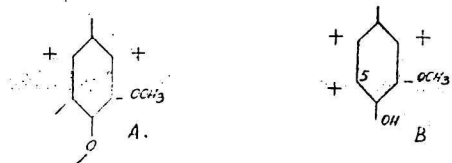
7.4° Bé . . . . . SO<sub>2</sub> ald. 5.0 g/l  
 38.0° Bé . . . . . detto 16.9 g/1000 gr — 8 g/l  
 pri 5-násobnom zhustení by malo byť 25.6 g/lit.



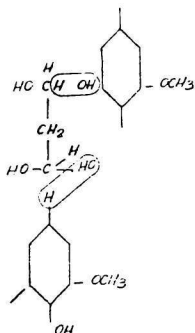
### Odštíepovanie — OCH<sub>3</sub>

Po odstránení prítomných aldehydov destiláciou dokázali sme po vysrážaní org. hmoty z výluhu metódou Felleberg, Denigés (5) vždy metylalkohol. Ak nenastalo vysrážanie, nezistili sme ani stopy po metylalkohole.

Divajúc sa na aromatické ohnivko v reťazi ligninsulfónovej kyseliny, vidíme 2 až 3 vodíkové miesta, podľa toho, či furanový kruh bol odštíepovaný a či nastalo i odštíepenie na 5.



Pri fenolformaldehydickej kondenzácii máme teda k dispozícii 1 až 2 fenolické skupiny, ak pri reakcii vplyvom kyseliny nenastane odštiepenie —  $\text{OCH}_3$  skupiny. V prípade A, ak skupinu —  $\text{OCH}_3$  považujeme za neaktívnu, vodíkové miesta nie sú schopné aldehyd. kondenzácie. V prípade B je orto-položa k fenol-skupine síce schopná s aldehydom reagovať, ale len za tvorby monoalkoholov (1). Pravda, pri tvorbe ligninu v dreve mohla byť aj para-položa voľná a tak tento fenol bol potom schopný tvoriť filárne makromolekuly s nejakým dialdehydom.



V oboch prípadoch, ak sa odštiepi fenol odštiepením metoxylovej skupiny, všetky voľné vodíkové miesta stanú sa silne aktívne (sú v orto- a para-polože voči fenolickej skupine) a môže nastať kondenzácia typu II.—IV.

Alkalickým varením dreva zistili *Klason a Holmberg* (7) až 2.5% odštiepenie —  $\text{OCH}_3$ , čo súhlasí s výťažkom metylalkoholu na 1 tonu celulózy. Nastane síce aj dekonenzácia ligninu, ale len aktivovaním druhej fenolickej skupiny sa stáva reaktívnejší aj pri kondenzácii s formaldehydom, ako o tom svedčia rôzne patenty na výrobu umelých hmôt vychádzajúcich z alkaliligninu. To by vysvetľovalo aj kondenzáciu ligninsulfónovej kyseliny účinkom  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  a  $\text{SnCl}_2$ , ktorý popri kyselinách je tiež schopný odštiepovať —  $\text{OCH}_3$  (kvalitatívne dokázané). Kondenzácia s nedostačujúcim množstvom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neprebíha, no po pridaní malého množstva  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  alebo  $\text{SnCl}_2$  prebehne vyrážanie dokonale. Aj pri vyrážaní zo zahusteného výluhu sa kvalitatívne zistilo odštiepenie —  $\text{OCH}_3$ . Vplyv pH pri kondenzácii nemožno považovať za rozhodujúci, lebo pridaním potrebnej kyseliny klesne len o 0.1—0.2 (sulfitový výluh: 2—3 pH, zahustený pH 3—3.5).

Za katalytický možno považovať účinok voľnej kyseliny lignin-sulfónovej podľa prác *Sussmana* (6), ktorý kationový vymeňovač (regenerovaný kyselinou) užíval ako katalizátor pri mnohých reakciách (esterifikácia, acetalové syntézy, hydrolýza esterov, inverzia cukrov a. p.).

Účinkom silných kyselín uvoľní sa kyselina ligninsulfónová (ako kationový vymeňovač) z jej Ca-solí a táto potom môže katalyzovať vlastnú kondenzáciu. Nasvedčuje tomu fakt, že nestačí Ca<sup>++</sup> vysrážať s rozpustnými síranmi (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), aby nastala kondenzácia. U zahustených výluhov dá sa vysvetliť vec tým, že Ca<sup>++</sup> sa pri vyššej teplote pod tlakom (ako to robí Ramen na odstránenie inkrustov) vysráža ako CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>3</sub> a uvoľní tým pri zahusťovaní voľnú kyselinu ligninsulfónovú (33° Bé výluhu: 3.47 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15.6 g SO<sub>2</sub>, 18 g CaO na 1000 g výluhu).

Pri hydrolyzačnom účinku kyselín na sulfitevý výluh vzniká z cukrov furfurool a hydroxymetylfurfurool, ktoré ako aldehydy sa tiež zúčastňujú na kondenzácii, ako sme to pozorovali, keď sme alkalizovaním odstránili cukry. Takéto výluhy sa za tých istých podmienok srážaly o niečo horšie a výťažky boli menšie. Viditeľná je zmena i u zahustených výluhov, kde po odstránení cukrov dostaneme akúsi elastickú, nie celkom skondenzovanú hmotu.

Obdobne uvádza Dorée (2), že pri stanovení lignínu z dreva 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sú výťažky väčšie, ak sa pridá malé množstvo formaldehydu, fenolu alebo furfurolu:

0.1 ml formalín — zo 176 mg stúpne na 225 mg lignínu  
 0.2 ml + 0.2 g fenolu zo 176 mg na 280 mg lignínu  
 + 0.1 mg furfurolu zo 130 mg na 186 mg lignínu  
 tiež predĺžením doby z 2 hod. na 16 hod. digestie s 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stúpol výťažok z 159 mg na 294 mg.

### Súhrn.

Dokázalo sa, že pri vysrážaní organickej hmoty zo sulfitevého výluhu za tlaku odštiepuje sa metoxylová skupina z aromatického jadra lignínu. Tým sa aktivuje voľná orto- a parapoloha (2, 6) oproti odkrytej fenolickej skupine a tak je lignín schopný k ďalšej aldehydickej kondenzácii a k tvorbe trojrozmerných makromolekúl. Tak sa vysvetľujú skoro všetky formy lignínu ako tvorba a rozpad makromolekúl fenolaldehydickej kondenzácie.

*Výskumné odd. Poražských celulózk a papierní, národný podnik, Ružomberok, závod Žilina.*

### Summary.

**The precipitation of the organic mass of the sulphit lye.**

It was proved that during the precipitation of the organic mass of the sulphit lye, by pressure, the methoxyl group splits out from the aromatic substance of the lignin. By this way the free, orto and paraposition is activated towards the disclosed fenolic group and lignin is now able to further aldehydic condensation and to the creation of threedimensioned makromolecules. By this way nearly all the forms of lignin are explained as the formation and decomposition of makromolecules of the fenolaldehydic condensation.