

# Príspevok k rýchlemu stanoveniu lignínu

GUSTÁV RENDRO

Stanovením lignínu v natívnych substrátoch a v technických produktoch sa zamestnávalo už hodne autorov a použilo sa mnoho metód na jeho určenie. Prehľadne uvádzam aspoň tieto:

## I. Kolorimetrické metódy.

a. Klemm zafarbí celulózu malachitovou zeleňou a podľa tónu zafarbenia usudzuje na silu inkrustov.

b. Aj Asker zafarbí celulózu malachitovou zeleňou a obraz mikroskopicky premietne k farebnej škále.

c. Lignín možno stanoviť i tak, že celulózu ponoríme do roztoku chlorového vápna a po vytiahnutí sa pozoruje, ako rýchlo belie.

d. Alebo celulózu polejeme okysleným roztokom dvojhromanu draselného a pozorujeme silu zafarbenia podľa škály.

e. Johnson pôsobí na celulózu kyselinou dusitou a zhnednutie porovná so škálou.

f. Richter pôsobí na substrát 13% kyselinou dusičnou a srovnáva zafarbenie s predlohami známej hodnoty lignínovej.

g. Klasson rozpustí celulózu v konc. kyseline sírovej a farebný roztok porovnáva s roztokom celulózy o známom obsahu lignínu.

h. Zweigberk má ten istý postup, ale porovnáva v zriedenom stave.

i. Kirmreuther, Schlumberger a Nippes pasáži kys. sírovou pozorujú intenzitu fluorescencie, pričom rozličné druhy celulózy fluoreskujú rozličnou farbou.

## 2. Stanovenie lignínu vázkove.

a. Willstätter rozpustí celulózu vysokopercentnou kyselinou soľnou a váži lignín.

b. Krull postupuje podobne za pomoci plynného chlorovodíka.

c. Wenzl, Schwalbe, Sieber rozpúšťajú celulózu kyselinou soľnou a sírovou.

d. Noll rozpúšťa celulózu 78% kyselinou sírovou za pridania dimetylanilínu.

e. Fellenberg, Sieber vypočítavajú z obsahu metoxyly množstvo lignínu.

f. Hempel, Seidel, Richter pôsobením kyselinou dusičnou na celulózu uvoľňujú kysličníky dusíka a tieto absorbujú a titrujú.

## 3. Pôsobením plynného chlóru.

a. Wäntig a Gierisch — podobne ako Wäntig, Kerenyi — absorbujú na lignín plynný chlór a zisťujú prírastok váhy.

b. R o e, J o h a n s s o n stanovujú chlórové číslo, čo je počet gramov chlóru, ktoré absorbuje 100 gramov látky za 15 minút. Podobne postupujú G e n b e r g, H o u g h t o n.

#### 4. Pôsobenie hypochloritu

(je určitá úmernosť medzi obsahom lignínu a spotrebou oxydovadla).

a. Sieberove číslo: Na celulózu sa pôsobí chlórovým vápnom, zistí sa spotreba aktívneho chlóru.

b. S i e b e r, H u m m podobne postupujú.

c. Predpis od firmy Feldmühle, Papier — und Zellstoffwerke, A. G., používajú prevádzkový lúh  $\text{CaOCl}_2$ .

d. E m s o pôsobí na celulózu n/4 chlórnanom vápenatým a nazpätitruje kysličníkom arzenitým na indikátor KI-škrobový papier.

e. S i e b e r, B e r g m a n n pôsobia tiež chlórnanom vápenatým.

f. K l e i n s t ü c k pôsobí na celulózu natriumhypochloritom.

#### 5. Pôsobenie brómom.

a. K ü r s c h n e r: Podrobnosti o tejto metóde uvádzam ďalej.

#### 6. Pôsobenie hypobromitom.

a. T i n g l e: Podrobnosti vid' ďalej.

#### 7. Pôsobenie manganistanom draselným.

a. J o h n s e n a P a r s o n s pôsobia na celulózu roztokom manganistanu draselného; prebytok zisťujú kyselinou oxálovou.

b. J o a c h i m používa podobný postup.

c. J o h n s e n, R o s c h i e r zisťujú čas, za ktorý sa odfarbí roztok manganistanu celulózu.

d. K a r l b e r g a H a g f e l d t postupujú podobne u sulfátovej celulózy.

e. J o h n s e n a B j ö r k m a n zisťujú prebytok manganistanu síranom železnatým.

f. S t e i n s c h n e i d e r chytá kysličník uhličitý, ktorý vznikol pôsobením manganistanu draselného a meria jeho tlak.

g. A j K ü n g používa manganistan draselný a nadbytok titruje síranom železnatým.

Kolorimetrické metódy sú zpravidla viac-menej nepresné. Vážkové — založené na izolácii lignínu — sú zdĺhavé pre zlú filtráciu.

Najviac použitia našly metódy volumetrické a priame pôsobenie plyných halogénov. Z uvedených metód si všimnime Kürschnerovu (Der Papierfabrikant, roč. 1939, str. 285). Jeho metóda spočíva na starom poznatku, že lignín má schopnosť reagovať s väčším množstvom halogénov. Množstvo zreagovaného halogénu je úmerné obsahu lignínu. Nešiel vzťah:

$$1. \frac{\% \text{ lignínu}}{\text{číslo halogénové}} = \text{spotreba jódu v g na 100 g látky} = \text{Konšt.} = \Psi$$

Keďže v tejto rovnici % lignínu vo vzorke našiel vážkove (zdĺhavý pochod) a číslo halogénové stanovil pôsobením brómu (rýchly spôsob), tým našiel konštantu a tak, keď chcel vedieť priamo percento lignínu, stanovil číslo halogénové a znásobil ho konštantou:

$$\% \text{ lignínu} = \Psi \quad (\text{č. halogénové})$$

Bola to práca rýchla a stanovenie netrvalo dlho. Pre zaujímavosť uvádzam princíp Kürschnerovej metódy. Naváženú látku s brómom, uzavretú v malej sklenej guľke, vložíme do nádoby so zábrusom. Nádobu evakuujeme, guľku s brómom rozbijeme; pritom bróm sa premení na pary a reakčnú smes odstavíme na určitý čas na tmavé miesto. Potom sa pridá roztok jodidu draselného a zvyšným brómom uvoľnený jód sa stitruje sírnatano.n. Vypočítanú hodnotu preto menujeme číslom jódovým, t. j. počet gramov jódu, absorbovaného na 100 gramov materiálu.

Týmto nedostaneme však nejakú novú hodnotu absolútnu, ale len tú istú, ako pri metóde vážkovej (pôsobenie 72% kyseliny sírovej, zriedenej na 3%, var, hydrolýza, filtrácia lignínu, váženie — prípadne 78% kys. sírcvá+dimetylanilín), iba že zistenú rýchlejšim spôsobom. Preto táto metóda je len natoľko presná, nakoľko je presná metóda použitím kyseliny sírovej. Absolútnu hodnotu percenta lignínu by sme dostali jednoducho tak, keby číslo jódové izolovaného lignínu a číslo jódové lignínu v skúšanom materiáli bolo to isté a vtedy by platilo

$$2. \% \text{ lignínu} = \frac{100 \times \text{č. jódové (skúšaného materiálu)}}{\text{č. jódové lignínu izolovaného}}$$

Kürschner izoloval lignín a zistil, že čistý lignín má číslo jódové jeho metódou 203,4 resp. 204,2, kdežto teoreticky (podľa čísla jódového v skúšanom materiáli na základe vážkového stanovenia lignínu) by malo byť asi 280.

Zo spomínaných metód uvediem ešte metódu Tingleho. Je to metóda, používaná na stanovenie množstva halogénov, potrebného na vybielenie celulózy. Táto metóda poskytuje priamu závislosť čísla brómového, zisteného Tingleho metódou, s obsahom lignínu.

Predpis znie:

Stanovenie stupňa vyvarenia pomocou hypobromitu podľa Tingleho: Miesto chlórového čísla podľa Siebera odporúča Tingle stanovenie brómového čísla. Tingle používa na stanovenie brómového čísla roztok 8 gramov brómu v 100 ccm normálneho ľúhu sódného, doplneného na 1 liter, nastavením za pridania KJ a titráciou n/10 sírnatanom sódnym na cca n/10 roztok brómový. Skúšaný materiál musí byť v roztoku. Ako rozpustidlo slúži smes 450 ccm kyseliny soľnej (hustota 1,19) a 50 ccm kyseliny sírovej (hustota 1,84), ktoré želatínujú

drevené piliny alebo papierovú kašu v 5 minútach a súčasne ju rozpúšťajú. V niektorých prípadoch je lepšie materiál najprv smiešať s kyselinou solnou a potom pridať kyselinu sírovú. Na prevedenie stanovenia dá sa 0,75 gramu suchého materiálu do suchej nádoby, uzavretej skleneným zábrusom, obsahu 200 ccm, pridáme 30 ccm kyselinovej smesi a trepeme až do rozpustenia. Nato sa pridá 20—25 ccm brómového roztoku a necháme stáť pol hodiny za čas čiejšieho miešania. Potom pridáme 2 gramy jodidu draselného, rozpusteného v 25 ccm vody, zriedime a titrujeme nazpät sírnatanom. Indikátor je roztok škrobu. Konečný bod titrácie nastane v prechode z ružovej do krémovej farby.

Predpokladal som, že táto metóda, používaná len na zistenie stupňa vybielenia celulózy, dala by sa po prípadnej úprave a za určitých podmienok použiť na zistenie **absolútneho množstva lignínu** či už v **natívnych substrátoch** (drevoch a pod.) alebo **technických materiáloch** (nebielené celulózy).

A skutočne, zdá sa mi, že sa mi podarilo nájsť to, čo hľadal aj Kürschner, totiž, aby číslo halogénové lignínu izolovaného i lignínu natívneho boli shodné. To sa dosiahne tým, že na látku pôsobíme takými reagensiami, ktoré zmenia lignín tak, aby bol schopný prijať bróm „in statu nascendi“ vždy v rovnakom množstve — nehľadiac na pôvod a jeho stav. Za uvedené reagensie som použil smes konc. kyseliny solnej a sírovej a na dôkaz toho, že čísla halogénové natívneho lignínu a lignínu izolovaného sú dosť shodné, uvádzam tab. č. 1.

Tabuľka č. 1.

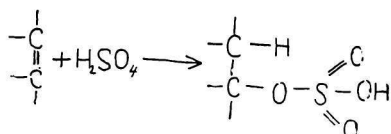
Skúšaná látka	spotreba brómu (*) na 100 g suchej látky v g	t. j. jódu g	obsah lignínu, zisteného vážkovo (**) v %	100% lignínu spotrebuje jódu (= jódové)
izolovaný lignín	86,25	136,9	100	136,9
sľnečnicové šupky č. 1.	23,80	37,80	25,13	150,4
trstina krovištná	22,4	35,57	24,05	147,9
saffor	22,22	35,29	24,8	142,3
smrek	26,5	42,08	28,3	148,7

Kürschner:    č. jódové izolovaného lignínu 203;204  
                  č. jódové lignínu v dreve 280

\* Po odpočítaní brómu, pripadajúceho na extrakt a po odpočítaní popola, vody a extraktu do celkovej váhy vzorky,

\*\* Vážkové stanovenie previedol Bottka, resp. Ing. Mlejnek metódou Tappi s 72% kyselinou sírovou.

Priaznivý výsledok tejto metódy vysvetľujem takto: Hlavná časť dvojných väzieb lignínu sa obsadí koncentrovanou kyselinou sírovou a soľnou



a ostane len časť aktívnej plochy molekuly, ktorá reaguje s brómom a je skoro jedno, či sa nachádza lignín izolovaný alebo v natívnej forme.

Uvádžam príklad, že pri tejto metóde sa zlikviduje časť reaktívnych hrotov molekuly a pritom ešte ostáva jeden diel takých miest, ktoré sú schopné reagovať s brómom:

na 100 g lignínu mojou metódou sa spotrebovalo 136,9 g jódu, kdežto

na 100 g lignínu Kürschnerovho jeho metódou sa spotrebovalo 203 gramov jódu.

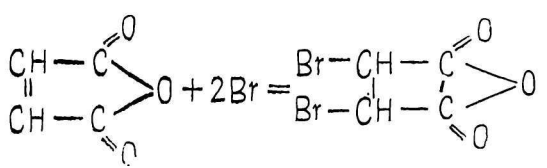
I keď pripustíme iné složenie rozličných vzoriek dubového dreva u mňa a Kürschnera, predsa

na 100 g dubového dreva mojou metódou sa spotrebuje 35,85 g jódu, kdežto

na 100 g dubového dreva Kürschnerovou metódou sa spotrebuje 74,24 g jódu.

Previedol som pokus, ktorý by znázornil, akým zmenám podľahnú dvojnité väzby za podmienok, ako je to pri stanovení lignínu vyššie uvedenou metódou. Použil som anhydrid kyseliny maleínovej a vysvitlo, že 97,8% dvojných väzieb tejto látky sa obsadí (viď pokus č. 1.) kyselinou sírovou a soľnou a ostane len 2,2% dvojných väzieb, na ktoré sa dá naviazať bróm.

**Pokus č. 1. Adícia brómu na anhydrid kys. maleínovej:**



$M_v = 98,056$ ;  $2 \text{ Br} = 159,832$   
 $98,056 : 159,83 = 120 : X$ ;

$X = 195,6$  mg Br, ktoré množstvo by sa malo spotrebovať na 120 mg anhydridu a spotrebovalo sa 4,7, resp. 4,1 t. j. priemerne 4,4 mg = 2,2% Br.

1. 120 mg látky; titrácia 29,10 ccm; slepý pokus 29,73 ccm n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (faktor = 0,9780); spotreba 0,63 ccm.

2. 120 mg látky; titrácia 29,20, slepý pokus 29,73 ccm spotreba 0,53 ccm.

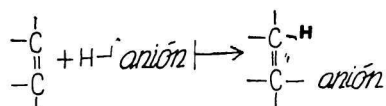
Podľa orientačných skúšok zvýšením množstva koncentrovanej  $H_2SO_4$  z 3 na 5 až 7 ccm zvýšilo sa mierne obsadenie dvojných väzieb v maleínovom anhydride na 98,4% (viď pokus č. 2.).

### Pokus č. 2.

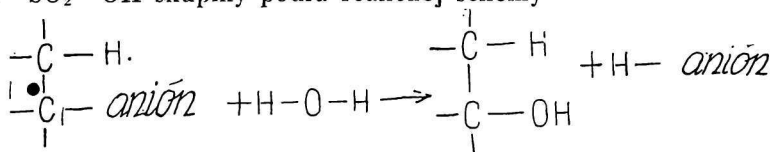
1. 120 mg látky (miesto 3 ccm konc.  $H_2SO_4$  je 5 ccm); titrácia 29,30 ccm; slepý pokus 29,73 ccm; spotreba 0,43 ccm.

2. 120 mg látky (miesto 3 ccm konc.  $H_2SO_4$  je 7 ccm); titrácia 29,30 ccm; slepý pokus 29,73 ccm; spotreba 0,43; spotreba je 3,3 mg brómu na 120 mg anhydridu, t. j. 1,6% brómu.

Kürschner — súdim — pravdepodobne preto nemal úspech, lebo jeho natívny lignín, keďže nebol predtým atakovaný kyselinou sírovou a soľnou, skôr reagoval s brómom, lebo mal voľné všetky dvojnité väzby (vychádza mu číslo jódové 280), ale pri izolácii lignínu sa dvojnité väzby zmenily — napr.



Keď sa však lignín izoluje, môže nastať odhydrolyzovanie viazanej  $-O-SO_2-OH$  skupiny podľa reakčnej schémy



a tak vychádza mu číslo jódové 204.

Kdežto pri metóde mnou použíwanej poobšadzujem väčšinu dvojných väzieb či už izolovaného alebo natívneho lignínu pomocou koncentrovaných kyselín, pričom ostáva rovnaké konštantné množstvo reaktívnych bodov voči halogénom v molekule lignínu v oboch prípadoch. Prípadné malé rozdiely brómovateľnosti izolovaného a natívneho lignínu si možno vysvetliť tým, že izolovaný lignín je väzbove čiastočne zmenený na základe určitých premien, napr. čiastočného odhydrolyzovania metoxylových skupín, čo však podľa údajov literatúry odpadá, keď sa deje izolácia lignínu opatrne za chladu; a potom i sám Kürschner uvádza, že pre stanovenie je smerodajný lignín, izolovaný pomocou 72%-nej kyseliny sírovej. Myslím, že i keď sa časť metoxyly odštiepi, nastáva pôsobením 72%-nej kyseliny sírovej obsadzovanie dvojných väzieb a nakoniec pri zriedovaní vodou uplatňuje sa hydrolýza, čím nastáva určitá váhová kompenzácia a váha lignínu izolovaného a lignínu natívneho je približne tá istá, iba že sú porušené dvojnité väzby. To však pre túto metódu nevádi, lebo zvyšné dvojnité väzby sú poobšadzované iónmi koncentrovaných kyselín.

Tab. č. 2.

Lignín v niektorých prírodných substrátoch:					
materiál	navážka v mg	spotreba ccm $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $f=0,9906$	na 100 g lig. + cel. spotreba brómu gr.	percentá lignínu	
smrek	1.	402	12,57	26,61	30,19
	2.	402	12,52	26,49	30,03
	3.	401	12,92	27,46	31,18
slniečnicové šupky	1.	401,2	10,72	23,78	26,87
	2.	402	10,72	23,82	26,92
dub	1.	300	8,05	22,98	
	2.	303	8,20	23,19	25,94
					26,18
	1.	400	10,30	22,00	24,79
	2.	400	10,55	22,57	25,46
	3.	400	10,54	22,54	25,42
buk	1.	400,8	10,65	22,77	25,69
	2.	400	10,50	22,49	25,36
	3.	400,7	10,55	22,55	25,44
slniečnicové šupky č. II.	1.	401	9,02	18,77	21,01
	2.	401	9,02	18,77	21,01
trstina krovištná č. I.	1.	396	11,02	23,04	26,01
	2.	401	11,32	23,43	26,46
trstina krovištná č. II.	1.	401	11,45	23,91	27,03
	2.	400	10,82	22,55	25,44
	3.	401	11,82	24,85	28,13
	4.	401	11,42	23,90	27,01
saflor	1.	402	10,49	22,30	25,14
	2.	402	9,82	20,76	23,35
	3.	403	10,92	23,22	26,22
	4.	402	10,62	22,59	25,48
lignín			86,25 (=136,9 g jódu)		

Metóda sa dá použiť na stanovenie množstva lignínu v natívnych substrátoch (viď tab. č. 2), ako sú napr. rozličné druhy drev (skúšané boli len tuzemské dreva), pričom výsledky vychádzajú zásadne o niečo vyššie než pri metóde vážkovej, čo vysvetľujem tým, že pri metóde vážkovej nezachytíme všetok lignín na filtri, ale časť sa môže stratiť jednak pri extrakciách, alebo pri vlastnej hydrolýze, lebo roztok je obyčajne hnedastý alebo žltkastý od rozpusteného lignínu. Pôsobením 72%-nej kyseliny sírovej ide značná časť lignínu do roztoku a pri zriedení na

3%-nú  $H_2SO_4$  a varom sa rozpustený lignín koaguluje, ale časť ostáva predsa len v roztoku. Spomína sa v literatúre, že asi 25% lignínu sa dá odhydrolyzovať a ide do roztoku. U niektorých druhov rastlín (jedno-ročných) vychádza množstvo lignínu, stanovené vážkovo, hodne nižšie, ako bromačne — a i sám Kürschner má  $\Psi$  u slamy len 0,33 (u ostatných až 0,38).

Z rovnice  $\Psi = \frac{\% \text{ lignínu}}{\% \text{ halogén.}}$  je vidieť, že sa nezachytil všetok lignín na filtri (viď tab. č. 3.) Vysvetľujem si to tým, že u týchto rastlín lignín nedosiahol taký stupeň polymerizačný ako u rastlín dlhší čas vegetujúcich.

Tab. č. 3.

N á z o v	sušina %	popol %	extrakt %	% lignínu	
				metódou USA	bromačne
1. tráva saflor	91,4	2,89	2,45	24,84	25,14 25,48 26,22
2. trstina kroveštná 1.	91,2	4,3	5,25	22,48 22,34 24,05++	26,01 26,46
3. trstina kroveštná 2.	91,5	3,7	4,3	20,73 20,77	27,01 27,03 28,13
4. buk	92,4	0,50	0,83	21,67++ 21,12++	25,36 25,44 25,69
5. dub	90,60	0,45	1,96	33,13 35,98	25,46 25,42 25,94 26,18 26,92
6. smrek	90,0	0,29	2,66	28,29 28,61	30,03 30,19 31,18
7. slnečnicové šupky č. 1.	92,5	7,45	2,45	25,13++	26,87 26,92
8. slnečnicové šupky č. 2.	93,3	4,01	2,54	11,1 11,8	21,01 21,01

**Poznámka:** Obsah lignínu, stanovený podľa Tappi, označený ++, previedol Bottka, ostatné stanovenia touto metódou previedol Ing. Mlejnek.

Ďalej sa dá táto metóda použiť i na technické produkty, ako sú nebielené celulózy (viď tab. č. 4). Pritom som porovnával svoje výsledky so zisteným permanganátovým číslom (previedol Bottka) a lignínom



Tab. č. 4.

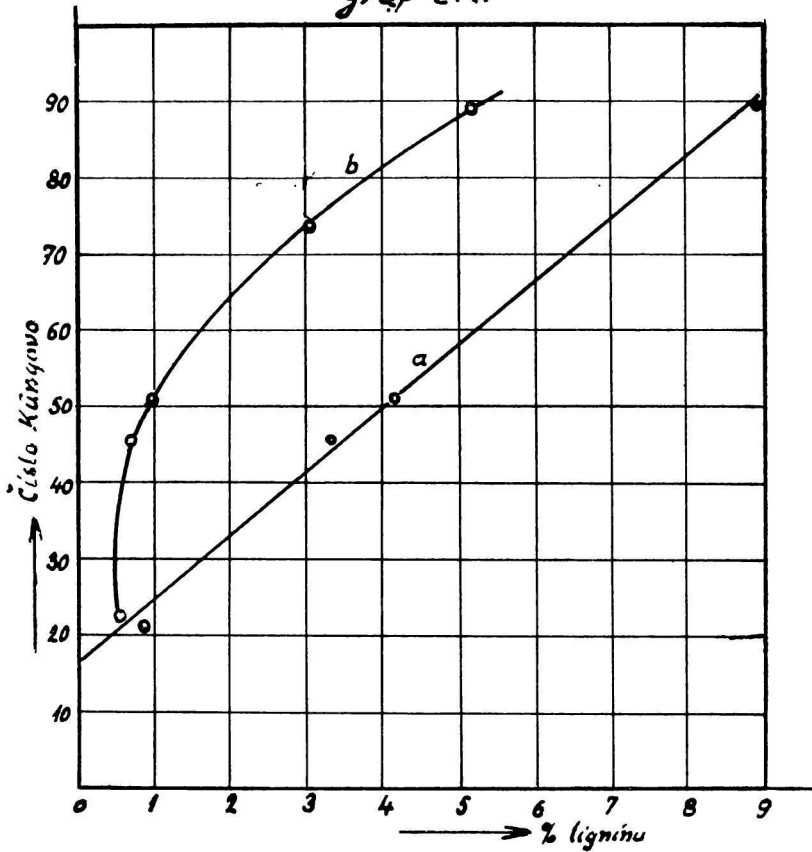
Lignín v čiastočne bielených celulózach.					
názov celulózy	navážka v mg	spotreba $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $f=0,9808$ ccm	na 100 gr lig+cel spotreba g Br	percentá lignínu	číslo Küngovo
č. 1598					
1.	800	2,05	1,55	0,85	22
2.	800	2,00	1,49	0,78	
3.	800	2,10	1,60	0,91	
č. 1472					
1.	800	8,33	8,56	9,06	89,3
2.	800	8,20	8,42	8,89	
3.	800	8,15	8,36	8,83	
č. 1463					
1.	800	3,92	3,69	3,36	46
2.	800	3,90	3,67	3,34	
3.	800	3,97	3,74	3,42	
č. 1471					
	800	6,32	6,29	6,40	74
	800	6,29	6,26	6,37	
1233					
1.	800	4,58	4,42	4,22	51,4
2.	800	4,53	4,37	4,15	51,4
3.	800	4,43	4,26	4,03	
<b>Poznámka:</b>					
cel. č. 1.	1598:92,48%	sušiny, 0,40%	popola, 0,99%	extraktu	
	1472:90,87%	0,55	0,83		
	1463:92,1	0,81	0,55		
	1471:91,8	0,83	0,55		
	1233:91,62	0,55	0,80		

stanoveným vázkove (metódou Tappi — previedol Bottka). Pritom závislosť medzi číslom permanganátovým (čís. Küngovo) a množstvom lignínu, stanoveným mojim spôsobom, je priamo úmerná (viď priamku a grafu č. 1), kdežto medzi č. permanganátovým a množstvom lignínu, stanoveným metódou Tappi, nevidieť nijakú priamu úmernosť (viď priamku b grafu č. 1).

Keďže lignín reaguje s halogénom a absorbované množstvo je úmerné množstvu prítomného lignínu, bolo by veľmi jednoduché vypočítať absolútne množstvo lignínu zo spotreby halogénu na základe jódového čísla izolovaného lignínu (viď E), keby ani jedna iná súčiastka dreva neabsorbovala halogén. Ale pretože halogén reaguje aj s inými komponentami dreva, musíme túto okolnosť vziať do úvahy.

Je tu po prvé benzénalkoholický extrakt (viď K), ktorý spotrebuje značné množstvo brómu (viď F). Preto musíme stanoviť množstvo ex-

graf č.1.



Lignín v nebielenej celulóze.

	% lignínu stanovené vázkove	permanganátové číslo	spotreba n/10 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v ccm	% lignínu, stanovené bromačne
Bleachable 1598	0,53	22	2,05	0,85
Strong 1463	0,69	46	3,92	3,37
extra 1233	0,95	51,4	4,58	4,13
Strong 1471	2,99	74	6,29	6,39
extra 1472	5,12	89,3	8,13	8,83

traktu a jemu alikvotný diel brómu odpočítat od celkovej spotreby brómu v skúšanom materiáli, alebo materiál vopred extrahovať a potom previesť stanovenie. Aj pri Kirschnerovej metóde sa spotrebuje bróm na extrakt, ako to sám hovorí.

Ináč je to vidieť aj z toho, že  $\psi$  u neextrahovaného dreva je nižšie (0,25) proti 0,26 u extrahovaného, keďže u neextrahovaného dreva je číslo jódomé väčšie. Srovnaj rovnicu

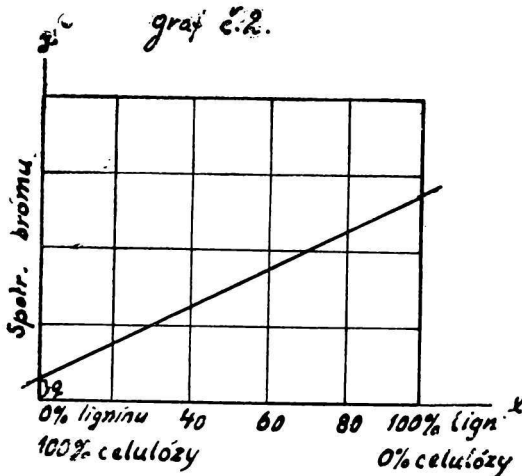
$$\psi = \frac{\% \text{ lignínu}}{\text{č. jódomé}}$$

Ďalej i čistá celulóza neextrahovaná, napr. celulóza z bavlny a iných technických produktov, má malú spotrebu brómu (viď C): aj to musíme preto vziať do úvahy (viď D).

Keď som menil podmienky stanovenia, boli výchyľky v paralelných výsledkoch: väčšie, keď sa pracovalo s 50 ccm n/20 roztoku  $\text{KBrO}_3$ . Výchyľky boli menšie, keď sa pracovalo s menším objemom roztoku  $\text{KBrO}_3$ , ale zato koncentrovanejším. Nakoniec sa našlo, že najkonštantnejšie výsledky boli pomocou 20 ccm cca n/7 roztoku  $\text{KBrO}_3$ . Všetky pokusy sa prevádzaly na rozptýlenom dennom svetle (nie na priamom slnku), lebo uloženie v tme za bromácie neukázalo nijaké výhody; záleží aj na tom, aby panoval v reakčnom prostredí značný prebytok voľného brómu. Navážky materiálu sa robily tak, aby bolo prítomné cca 100 mg lignínu.

Predpokladáme, že lignín vo všetkých drevách, i keď nie je rovnakej molekulovej váhy, je podobnej štruktúry, a preto som stále pracoval s lignínom izolovaným z bukového dreva (viď H).

#### D. Výpočet % lignínu v sústave lignín — celulóza.



$$y = kx + q \quad \begin{array}{r|l} x & y \\ 0 & 0,82 \\ 100 & 86,25 \end{array}$$

$$q = 0,82$$

$$k = \frac{85,43}{100}$$

$q$  = spotreba brómu na 100 g celulózy

$$k = \frac{\text{spotr. Br na 100 g lignínu} - \text{spotr. Br na 100 g celulózy}}{100}$$

$y$  = spotreba brómu pri titracii

x = % lignínu vo vzorke

Príklad: Spotreba brómu na 100 g lig+cel je 22,56 g

$$22,56 = \frac{85,43}{100} x + 0,82$$

X = 25,39% lignínu.

E. Spotreba brómu na izolovaný lignín: lignín pripravený z bukového dreva metódou viď H: sušina 91,82%.

Navážka mg	titrácia ccm	slepý pokus ccm	spotreba ccm n/10 sírnat. faktor=1,000	č. brómové
1. 99,4	20,65	30,53	9,88	86,51
2. 101,2	20,25	30,53	10,28	88,42
3. 100,2	21,18	30,95	9,77	84,86
4. 100,4	20,80	30,95	10,15	87,82
5. 100,2	21,20	30,95	9,75	84,69
6. 100,0	21,12	30,95	9,83	85,55
7. 100,0	21,05	30,95	9,90	86,16
8. 100,0	21,10	30,95	9,85	85,73
9. 100,0	20,80	30,95	10,15	88,34
10. 100,0	21,25	30,95	9,70	84,42

### K. Benzénalkoholická smes na extrakciu celulózy.

Je to azeotropická smes 65 dielov benzolu, 35 dielov etylalkoholu 96%, bod varu 68,2°C.

Príprava: 56,2 ccm benzolu + 97,74 ccm etylalkoholu smiešať.

### F. Spotreba brómu na benzénalkoholický extrakt bukového dreva.

39,3 mg látky; titrácia 27,05 ccm, slepý pokus 30,02 ccm; spotreba 2,77 ccm n/10 sírnatu ( $f=0,9906$ ) = 59,68 g brómu na 100 g látky.

Na 100 g extraktu sa spotrebuje 60 g brómu.

Číslo jódové, stanovené bežným spôsobom, dáva teda hodnotu asi 60 (časť extraktu ostáva však nerozpustená), ale keď extrakt rozpustíme najprv v konc. kyseline sírovej a až potom pridáme konc HCl (čo je opačný pochod pri metóde), tak sú hodnoty vyššie (viď G).

G. 9,2 mg extraktu; 28,95 ccm titrácia, 29,78 ccm slepý pokus; 0,83 ccm spotreba n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $f=0,9808$ ) = 70,7 g brómu na 100 g látky.

45,6 mg extraktu, 25,40 ccm titrácia, 29,78 ccm slepý pokus, 4,38 spotreba n/10 sírnatu = 75,29 na 100 g látky.

### H. Izolácia lignínu.

Bukové drevo sa predsušilo a rozomlelo na prach a precsialo cez sito s 384 otvormi na cm<sup>2</sup>. Do práce sa vzal prach, ktorý prešiel cez si.

to; tento sa extrahoval smesou benzénalkoholickou, vysušil a takto pripravený materiál použil pre preparáciu lignínu. Navážené piliny sa pridali k 15-násobnému množstvu 72%  $H_2SO_4$ , ochladenej pod  $10^\circ C$ , všetko sa dobre smiešalo a nechalo stáť pri teplote do  $10^\circ C$  2 hodiny. Nato sa obsah zriedil vodou, aby koncentrácia kyseliny sírovej klesla na 3% a varilo sa 4 hodiny. Lignín sa odfiltroval, vysušil vo vákuovej sušiarňi pri teplote  $45^\circ C$ , zomlel na prach a takto pripravený sa používal pre stanovenie čísla jódového.

### C. Spotreba brómu na rozličné druhy celulózy.

Názov	navážka g		spotreba n/10 sírnatan $f = 1,000$ v ccm	g brómu/ 100 g suchej celulózy
1. technická celulóza	0,800	92,05	0,79	0,82
	0,800	92,05	0,79	
	0,800	92,05	0,70	
2. celulóza z bavlny	0,600	93,62	0,50	0,71
3. buničitá vlna	0,700	92,52	0,65	0,80

### Princíp metódy.

Na materiál sa pôsobí konc.  $HCl$  a potom konc.  $H_2SO_4$ , čím sa časť dvojných väzieb obsadí, potom sa pridá prebytočné množstvo brómu „in statu nascendi“ z  $KBr + KBrO_3$ , nechá sa určitý čas pôsobiť na materiál a potom sa prebytok brómu zistí tým, že sa pridá jodid draselný a uvoľnený jód sa titruje sírnatanom.

### Prístroje (zariadenie):

banka zabrusená (obsah 250—300 ccm) so zabrusenou zátkou,  
odmerný valec 30 ccm,  
pipeta 5—10 ccm,  
pipeta 20 ccm.

### Chemikálie:

konc.  $HCl$ ,  
konc.  $H_2SO_4$ ,  
roztok cca n/7  $KBr + KBrO_3$ : rozpustiť 4,176 gr. a 30 gr  $KBr$  v jednom litri vody,  
pevný jodid draselný,  
roztok n/10  $Na_2S_2O_3$ ,  
roztok škrobového mazu (asi 1%-ný).

### Pracovný postup:

Do zábrusovej banky obsahu 250—300 ccm navážiť 0,4 gr dreva (rozomleté a preosiate cez sito s 384 otvormi/1  $cm^2$ ), alebo 0,8 gr. nebielenej celulózy, pridať 72 ccm konc.  $HCl$ , zamiešať a nechať stáť

štvrt hodiny. Potom pridať po kvapkách a po stene za stáleho miešania z pipety 3 ccm konc.  $H_2SO_4$  a nechať štvrt hodiny stáť. Často miešať, nato pridať pipetou 20 ccm cca n/7 roztoku  $KBrO_3$ , zazátkovať zabrúsenou zátkou a vrch zátky navlhčiť niekoľkými kvapkami KI a nechať stáť pol hodiny za častého miešania. Po uplynutí tohto času pridať 2 gr KI v 25 ccm  $H_2O$ , zamiešať a nechať stáť 5 minút a titrovať N/10  $Na_2S_2O_3$ . Keď sa titrácia blíži ku koncu (menej hnedý roztok), pridať škrobového mazu a dotitrovať do krémovej farby (=spotreba a). V tom istom dreve stanoviť sušinu, benzénalkoholický extrakt (prípravu extrahovadla vid' K) a popol. Spraviť slepý pokus — prevedúť celý pracovný postup, iba bez pridania skúšaného materiálu (=spotreba b).

### Výpočet:

$$\% \text{ lignínu v skúšanom materiáli} = \left\{ \frac{100 \left[ \left( \frac{100 (0,0079916) (b-a) f}{n} \right) - (0,6.e) \right]}{100 - (h+e,+p)} - 0,82 \right\} \frac{100}{85,43}$$

čiže po menšej úprave

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

kde b=spotreba ccm n/10  $Na_2S_2O_3$ ; o faktore f na slepý pokus,

a=spotreba ccm n/10  $Na_2S_2O_3$ ; o faktore f na titráciu,

f=faktor n/10  $Na_2S_2O_3$

n=navážka látky v gramoch,

e=% extraktu,

h=% vody,

p=% popola.

### Príklad:

nebielená celulóza mala:

9,13%  $H_2O$ , 0,55% popola, 0,83% extraktu, faktor=0,9808, slepý pokus  $KBr O_3$ =b=29,80 ccm, spotreba na titráciu = a= 21,60 ccm, navážka n=0,8000 gr.

$$\% \text{ lignínu} = \frac{93,55[(29,80-21,60) (0,9808)]-(70,23) (0,83) \cdot (0,8)}{0,8[100-(9,13+0,83+0,55)]} = 0,96 = 8,898.$$

## 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  $\text{cm}^2$ ) 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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-