

Summary:

The method of liberating phenolic groups from lignin by the action of alkalis was checked and applicated to our sulfite-waste liquors. Phenolic groups are equally liberated by pressure treating of the sulfite-waste liquor with NH_3 .

Reakcia lignínu s hexametylétetramínom

R. BORISEK

Lignínová komponenta sulfitového výluhu so svojou fenolickou skupinou by mala byť schopná kondenzácie s formaldehydom za tvorby troj-rozmerných makromolekúl. Keď však prevádzame túto kondenzáciu v kyslom a či v alkalickom prostredí, bez tlaku alebo za tlaku pri teplotách okolo 200°C , výluh nejaví nijaké vonkajšie zmeny, nesráža sa ani samotný ani po okyslení. Ak aj nejaká kondenzácia formaldehydu a lignínovej makromolekuly nastala, nemožno túto navonok podchytiť a nemá želané vlastnosti. Sušený výluh kondenzovaný s HCOH nestráca svoju rozpustnosť.

Uvažovali sme teda retrospektívne z fenolformaldehydových kondenzácií na použitie a preskúšanie hexametylétetramínu. Zistili sme, že bežný sulfitový výluh o sušine 100 — 110 g/l, zohrievaný pod tlakom s hexametylétetramínom pri teplotách 100 — 170°C , má obdobné vlastnosti ako alkalilignín a sulfitový výluh, spracovaný s NH_3 — totiž po okyslení s HCl sa vysráža. Pri teplotách okolo 200°C aj bez okyslenia dáva sraženinu. Vlastnosti týchto hmôt čo do výhodného použitia skúšame a hľadáme a preto zatiaľ o nich nereferujeme.

Pre vyjasnenie problematiky zrekapitulujeme si stručne charakteristické vlastnosti do reakcie vstupujúcich látok.

1. Sulfitový výluh.

Pri srážaní s hexametylétetramínom (v ďalšom hexam) je dôležitá org. složka výluhu, a to predovšetkým kyselina lignínsulfitová a cukry. Kyselina lignínsulfitová ako makromolekulová látka má dôležité funkčné skupiny: fenylpropánové jadro s jednou fenolickou a jednou metoxylovou skupinou, s bočným 3 C reťazcom typu 1—2 a 1—3 ketoly (3), prípadne sulfitovaný alebo zakončený aldehydickou skupinou, ktorá v sulfitovom výluhu býva často blokovaná s SO_2 . (SO_2 ald. viazané).

2. Cukry, prítomné vo výluhoch, sú redukujúce hexózy alebo pentózy.

3. Hexametylétetramín (v ďalšom hexam):

Molekula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, molekulová váha 140 — z toho % N = 40, — % NH_3 = 48,5, rozpustnosť vo vode pri 12°C 81,3 g/100.

Zohrievaním so zried. HCl sa štiepi na svoje východiskové složky formaldehyd a NH_3 . Dáva soli: chlórhydráty a p., slúčeniny so soľami kovov a s komplexnými kyselinami, adičné sploďiny s fenolmi. (4).

Pri srážaní sulfitového výluhu s hexamom možno rozlíšiť dva hlavné postupy. Pri teplotách od $100 - 150^\circ \text{C}$ dostávame výluh, ktorý má navonok vlastnosti ako výluhy spracované s NH_3 — po oksylení sa sráža. (Tab. III).

Tab. III. Sušina použitého výluhu: 118,6 g/l.

| hod.— $^\circ\text{C}$ | hexam g/l | výťažok v g/100 | | poznámka |
|------------------------|--------------|-----------------|---------------|---|
| | | HCl | SO_2 | |
| 2—140 | 10 | 15,8 | — | výťažok s H_2SO_4 9,79 s SO_2 a HNO_3 sa nesráža |
| 2—140 | 10 | 8,5 | 5,5 | |
| 2—140 | 7 | 10 | nesráža | |
| 1—150 | 16,6 | 10 | 8,3 | s CO_2 sa nesráža |
| 1—150 | 1 | nesráža sa | | |
| 1—150 | 3,3 | | | |
| 1—90 | 3,3 | " | " | |

Pri teplotách okolo 200°C sa výluh priamo sráža a filtrát možno ešte v malej miere oksylením ďalej vysrážať.

Pri podobnosti prvého postupu s reakciou amoniaku na sulfitový výluh hľadali sme ďalšiu súvislosť.

Pre túto skutočnosť hovorí, že

a) hexam ako pri slabom oksylení, tak aj v neutrálnom prostredí sa pod tlakom ($1 \text{ h} - 140^\circ \text{C}$) rozkladá na NH_3 a HCOH ,

b) sulfitový výluh tak ako je (teda kyslej reakcie) alebo neutralizovaný po reakcii s hexamom tiež sa po oksylení sráža. (Tab. II.),

c) poklesnutie celkovej S vo vysrážanej hmote je obdobné ako u NH_3 — spôsobu. (Priemerne 3%.)

Z toho by sa dalo teda celkove usudzovať, že hexam sa pod tlakom rozkladá a vzniknutý NH_3 vlastne reaguje s výluhom už známym spôsobom.

Proti tomu zase hovoria tieto zistenia:

a) Pri použití množstva hexamu 16,6 alebo 33 g/l výluhu už pri teplotách $100 - 120^\circ \text{C}$ po 1 hodine dostávame výluh srážateľný oksylením s HCl. Prepočítajúc z tejto koncentrácie hexamu teoreticky odštiepitelný NH_3 (čo je 48,5%), t. j. 8 a 16 g/l, zistili sme, že pri týchto koncentráciách NH_3 ($16 - 20 \text{ g/l}$) výluh pri $100 - 120^\circ \text{C}$ po 1 hodinu sa vôbec nesráža, ale až po 6 — 8 hod. pôsobení, aj to len slabo s HCl a s SO_2 vôbec nie.

b) Pri teplotách okolo 200°C 16,6 g/l hexam dáva priamo sraženinu, kdežto amoniak s 16,6 g/l sraženinu nedáva, len po oksylení sa sráža.

Hexam sa síce za tlaku rozkladá, ale vzniknutý NH_3 sám na reakciu nestačí. Ani ekvivalentné množstvá NH_3 a formaldehydu nemajú rovnaký účinok ako sám hexam.

Kvalitatívne i kvantitatívne sme zistili viazaný N. (Po vylúčení kationového NH_4^+) (Tab. I.).

Tabuľka I.

| pracovný postup | obsah NH_3 v % na a. s. vysráženú hustotu | | |
|--|---|-------|---------|
| | celkový | voľný | viazaný |
| výluh + 7% NH_3 sráž. s SO_2 1 h — 150°C | 4,54 | 4,52 | 0,00 |
| výluh + 16,6 g/l hexam 4 h — 100°C | 3,71 | 0,97 | 2,74 |
| výluh + 16,6 g/l hexam 4 h — 120°C | 3,37 | 0,97 | 2,40 |
| výluh + 33,3 g/l hexam 4 h — 120°C | 5,79 | 1,53 | 4,26 |
| suš. výluh + 10% hexam 1 h — 150°C | 3,18 | 0,71 | 2,47 |
| suš. výluh + 10% hexam (opakovaný) | 3,10 | 0,72 | 2,38 |
| výluh + 33,3 g/l hexam 1 h — 150°C | 5,05 | 0,96 | 4,09 |
| výluh + 10 g/l hexam 2 h — 140°C | 3,51 | 0,86 | 2,85 |
| výluh + 16,6 g/l hexam 4 h — 150°C | | | |
| srážané s SO_2 | 4,35 | 0,75 | 3,60 |
| srážané s HCl | 4,16 | 0,74 | 3,42 |

Pri reakcii samotného NH_3 sme viazaný N nezistili. Musí byť teda časť hexamu alebo jeho štiepny medziprodukt nejako viazaný na lignín.

Aby sme si urobili obraz o tom, čo sa deje s cukrami vo výluhu pri tlakovom zohrievaní s hexamom, podrobili sme za rovnakých podmienok tejto reakcii roztok sacharózy v neutrálnom i kyslom prostredí. V neutrálnom prostredí dostali sme hnedý zákal, ktorý sa okyslením srážal a v alkalickej prostredí sa znovu rozpúšťal. Výťažok bol malý — z 2 g sacharózy 0,19 g čiernej sraženiny. V kyslom prostredí vzniká priamo čierna sraženina. Tu sa však konečné pH málo zmenilo z $\text{pH} = 3$ na $\text{pH} = 4$, pri ktorom nastala skôr kondenzácia v kyslom prostredí (2). (Tabuľka II.).

V ďalšom vzali sme si za úlohu prehliť poznatky o chemizme tejto reakcie a zistiť

a) vplyv koncentrácie hexamu, času a teploty na percente viazaného dusíka,

b) zistiť, či reakcia s hexamom môže byť charakteristikou pre lignín a iné komponenty dreva,

c) aplikovať reakciu s hexamom na iné látky,

d) zistiť väzbu dusíka.

Tab. II. Použitý sulfitový výluh: sušina = 120,4 g/l.

| pracovný postup | hexam g/100 | hod. °C | výťažok hexam | g hexam |
|--|----------------|---------|------------------|---------|
| výluh neutralizovaný s NH ₃ | 1 | 1—170 | 7,6 | 6,6 |
| | 2 | | 11,5 | 9,5 |
| | 0,5 | | nesráža sa | |
| výluh neutralizovaný s CaO | 1 | | 7,2 | 6,2 |
| | 2 | | 11,6 | 9,6 |
| | 0,5 | | nesráža sa | |
| 2 g sacharózy + 100 ccm vody okys. s HCl | 2 | | 0,19 | — |
| | 2 | | 0,27 | — |
| výluh neutral. s NH ₂ +5 ccm formal- dehydom | — | | nesráža sa | |

a) Vplyv koncentrácie hexamu, výluhu, času a teploty na viazanie dusíka.

Aby sme dosiahli čo najvýhodnejšie podmienky na maximálne naviazanie dusíka na lignín, preskúšali sme zvlášť vplyv koncentrácie hexamu, času, teploty a koncentrácie samotného výluhu.

Výsledky sú uvedené v tabuľkách IV. — IX. a v diagramoch 1 — 5.

Tab. IV. Vplyv koncentrácie hexamu na viazanie N.

| hexam g/100 | | °C | viazaný NH ₃ % | viazaný N % |
|----------------|---|--------|------------------------------|----------------|
| 0,5 | 2 | 200 | 1,25 | 1,02 |
| 1,0 | 3 | 200 | 2,46 | 2,02 |
| 1,6 | 4 | 90—100 | 2,13 | 1,75 |
| 1,65 | 4 | 120 | 2,40 | 1,97 |
| 2,0 | 4 | 90—100 | 2,29 | 1,88 |
| 3,3 | 4 | 120 | 4,26 | 3,50 |
| 4,0 | 3 | 120 | 4,60 | 3,78 |
| 6,0 | 3 | 120 | 4,93 | 4,05 |

NH₃ je počítaný na s. s. vysrážanú hmotu, sušina výluhu: 13,1% (136 g/lit.)

Tab. V. Závislosť viaz. NH_3 od množstva hexamu.

Sušina: 13,11% (136 g/lit.).

| | hexam g/100 | čas h | NH_3 % na suš. vysráž. hmoty | | | výťažok g/100 | viazaný N % |
|---|---------------------------|----------|--|-------|-------|------------------|----------------|
| | | | viaz. | voľný | celk. | | |
| varenie so zpätným chladičom | 4 | 3 | 4,60 | 2,84 | 7,48 | 11,85 | 2,78 |
| pôvodný výluh | 6 | 3 | 4,93 | 4,08 | 9,01 | 11,92 | 4,05 |
| 10 g lig. hmoty NH_3 | 4 | 4 | 4,93 | 2,67 | 7,60 | 11,97 | 4,05 |
| + 100 ccm vody, so zpätným chladičom | 2 | 3 | 2,13 | 1,13 | 3,26 | 6,07 | 1,75 |
| | 40 % formal- dehyd ccm | | | | | | |
| 100 ccm výluhu + | 5 | 3 | 4,78 | 1,67 | 6,59 | 11,7 | 3,93 |
| 20 ccm 13% NH_3 | 10 | 3 | 5,14 | 2,44 | 7,58 | 12,8 | 4,23 |
| varené pod tlakom | 15 | 3 | 5,27 | 3,73 | 9,03 | 13,78 | 4,33 |
| pri 100°C | 20 | 3 | 5,34 | 3,48 | 8,82 | 13,72 | 4,39 |

Tab. VI. Časová závislosť viazania hexamu.

| hexam g/100 | čas h | °C | viaz. N % | výťažok g/100 | poznámka |
|----------------|----------|--------|--------------|------------------|---|
| 1,6 | 3 | 90—100 | 1,23 | 6,9 | varené v kadičke na variči |
| 1,6 | 4 | 90—100 | 1,22 | 10,7 | pôvodný výluh |
| 1,6 | 5 | 90—100 | 1,44 | 5,4 | |
| 1,6 | 6 | 90—100 | 1,53 | 7,4 | |
| 2,0 | 3 | 90—100 | 2,07 | 4,85 | neutraliz. výluh s NH_3 , varené so zpät. chlad. |
| 2,0 | 4 | 90—100 | 2,19 | 5,8 | |
| 2,0 | 5 | 90—100 | 2,31 | 7,2 | |
| 2,0 | 6 | 90—100 | 2,33 | 7,3 | |

Krivka vplyvu koncentrácie hexamu a času je mierne stúpajúca a v rozmedzí 4 — 6 g hexamu a 4 až 6 hod. je konštantná. Vplyv teploty je markantnejší a krivka v rozmedzí 100 — 170° je prudko stúpajúca.

Z týchto pokusov ako pracovný postup, blížiaci sa výsledkami maximum, vybrali sme si: na 100 ccm výluhu 4 g hexamu pri 100° C (na vodnom kúpeli) po 2 — 4 hod.

Tab. IX. ukazuje síce, že viazanie dusíka je úmerné koncentrácii výluhu, ale množstvo viazaného dusíka, v percentách počítané na absolútnu sušinu, je konštantné.

Keďže v niektorých tabuľkách je miesto reagujúceho hexamu uvádzaný formaldehyd a NH_3 , na vysvetlenie predosielame, že formaldehyd v smesi s amoniakom reaguje rovnako ako hexam. Bližšie vysvetlenie bude v kapitole o zisťovaní väzby dusíka.

Stanovenie viazaného dusíka sme prevádzkali nasledovne. Výluh po reakcii sme okyslili s HCl a vysrážanú organickú hodnotu sme filtrovali a sušili. Z tejto hmoty sa stanovil dusík celkový Kjeldahlom a dusík

Tab. VII. Tepelná a časová závislosť viazaného NH_3 .

| prac. postup | hex- am g/100 | °C | čas h | NH_3 % na suš. vy- sráž hmoty a HCl | | | vťažok % | viaz. N % |
|---|---------------------|-------|----------|---|------|-------|-------------|--------------|
| | | | | celk. | vol. | viaz. | | |
| 100 ccm výluhu varené v kadičke | 1,6 | 80-90 | 3 | 2,40 | 0,90 | 1,50 | 5,8 | 1,23 |
| | | | 4 | 1,92 | 0,43 | 1,49 | 7,8 | 1,22 |
| | | | 5 | 2,72 | 0,96 | 1,76 | 7,8 | 1,44 |
| | | | 6 | 2,43 | 0,57 | 1,86 | 8,0 | 1,53 |
| výluh neutr. s NH_3 v kadičke | 1,6 | 80-90 | 4 | 3,61 | 1,48 | 2,13 | 10,7 | 1,75 |
| | 2,0 | | 4 | 3,61 | 1,33 | 2,29 | 5,8 | 1,88 |
| varené so zpät. chladičom | 1,6 | 80-90 | 3 | 2,85 | 1,08 | 1,77 | 4,9 | 1,45 |
| | | | 4 | 3,25 | 0,96 | 2,29 | 6,2 | 1,88 |
| | | | 5 | 3,33 | 0,80 | 2,58 | 8,3 | 2,12 |
| | | | 6 | 3,38 | 0,67 | 2,71 | 8,8 | 2,23 |
| neutral. s NH_3 so zpät. chlad. | 1,6 | 80-90 | 4 | 4,17 | 1,52 | 2,85 | | 2,09 |
| | 2,0 | | 3 | 3,60 | 1,08 | 2,57 | 8,9 | 2,07 |
| | | | 4 | 3,82 | 1,15 | 2,67 | 9,6 | 2,19 |
| | | | 5 | 3,76 | 0,95 | 2,81 | 8,0 | 2,31 |
| | | | 6 | 3,70 | 0,86 | 2,84 | 6,6 | 2,33 |
| | | | | | | | | |
| varené pod tlakom | 2 | 100 | 1 | 4,10 | 1,35 | 2,75 | 10,8 | 2,26 |
| | | | 1 | 4,12 | 1,36 | 2,86 | 9,8 | 2,35 |
| | | | 1 | 4,48 | 1,39 | 3,59 | 9,8 | 2,95 |
| | | | 1 | 5,65 | 1,17 | 4,48 | 10,3 | 3,68 |
| | 0,5 | | 2 | 1,45 | 0,24 | 1,25 | | 1,02 |
| | | | 3 | 2,69 | 0,23 | 2,46 | 8,6 | 2,02 |
| | | | 4 | 2,87 | 0,41 | 2,41 | 9,3 | 1,98 |
| | | | | | | | | |
| zpätný chlad. 40% formalín 12,5 ccm 13% NH_3 | | 80-90 | 4 | 3,55 | 0,63 | 2,92 | 10,7 | 2,40 |

sušina výluhu: 13,11% (136 g/lit.).

voľný destiláciou z alkalického prostredia. Z rozdielu sme vypočítali dusík viazaný.

V prípade, že sa lignín vysrážaný s HCl zle filtroval, srážali sme výluh s acetónom. Výťažky organickej hmoty boli približne rovnaké:

s HCl . 11,85 g zo 100 cm³ výluhu
s acetónom . 12,5 g zo 100 cm³ výluhu

Pri zisťovaní vplyvu koncentrácie výluhu použili sme inú metódu, rýchlejšiu, ktorá bola vypracovaná priebehom práce. Upustili sme od pracovného zisťovania dusíka a stanovili sme formaldehyd, ktorý vzniká pri rozklade hexamu s kyselinami.

Pracovná metóda:

10 g výluhu sme zahrievali s 0,5 g hexamu so zpätným chladičom na vodnom kúpeli po 2 hod. Po reakcii okyslili sme výluh s 20 cm³ koncentrovanej kyseliny sírovej a z tej istej banky destilovali sme s vodnou

Tab. VIII. Tepelná závislosť viazania hexamu.

| hexam g/100 | čas h | °C | viaz. N % | výťažok g/100 |
|----------------|----------|--------|--------------|------------------|
| 2 | 1 | 100 | 2,26 | 10,8/9,7 |
| 2 | 1 | 120 | 2,35 | 9,8/9,2 |
| 2 | 1 | 150 | 2,95 | 9,8/10,1 |
| 2 | 1 | 170 | 3,68 | 10,3/10,5 |
| 1,6 | 4 | 90-100 | 2,09 | — |
| 1,6 | 4 | „ | 1,75 | — |

Výťažok: srážanie s HCl, prvé číslo: pôvodný výluh

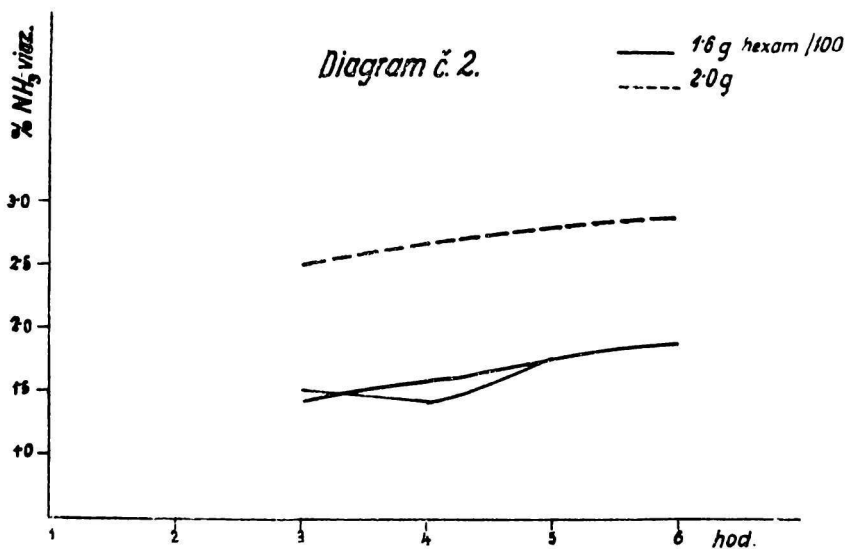
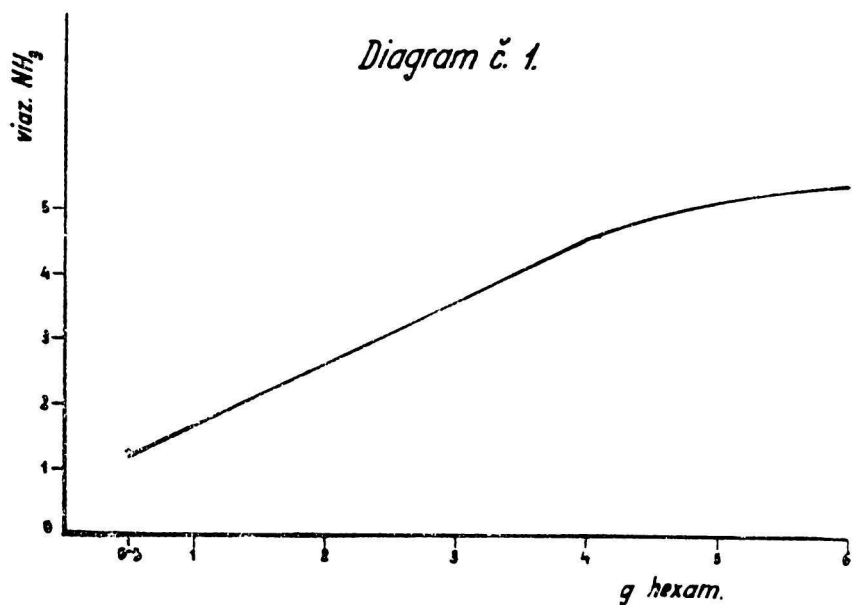
druhé číslo: výluh neutralizovaný NH₃.

Tab. IX.

| | sušina % | formaldehyd | | viazaný N poč. na form. % | poč. na suš. % |
|--------------------------|-------------|-------------|--------------|---------------------------------|-------------------|
| | | voľný % | viazaný % | | |
| 10 ^o Bé výluh | 16,15 | 4,72 | 1,70 | 0,53 | 3,29 |
| 15 ^o Bé | 24,7 | 4,42 | 2,00 | 0,62 | 3,58 |
| 20 ^o Bé | 34,01 | 3,45 | 2,97 | 0,923 | 2,71 |
| 25 ^o Bé | 42,68 | 2,77 | 3,65 | 1,135 | 2,70 |
| 30 ^o Bé | 51,06 | 2,35 | 4,07 | 1,26 | 2,48 |

0,5 g hexam = 0,6425 g formaldehydu.

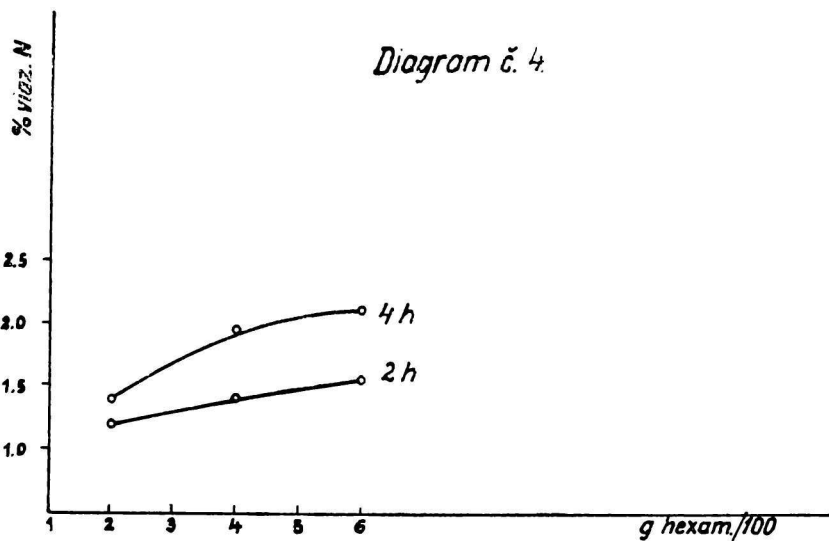
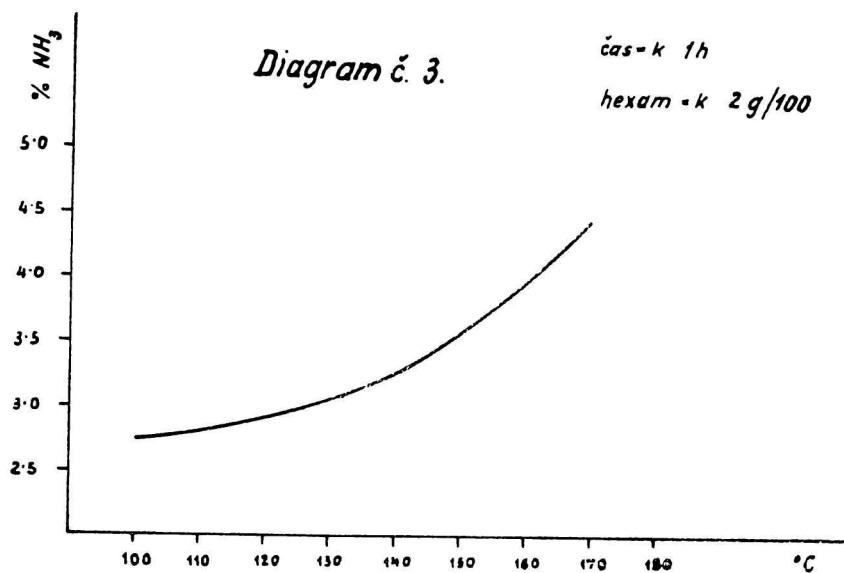
parou formaldehyd do odmernej banky 500 cm³. Z destilátu stanovili sme po neutralizácii na tymolftaleín a po pridaní 25% roztoku Na₂SO₃ formaldehydom uvoľnený NaOH a z toho ekvivalentne počítali formaldehyd.

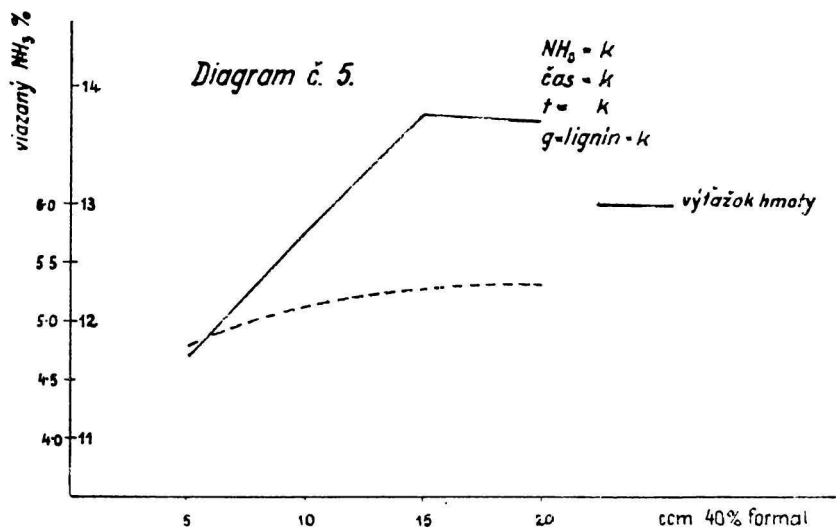


Z viazaného formaldehydu sme pri zachovaní molárneho pomeru N H COH v hexame vypočítali viazaný dusík.

Rozklad čistého hexamu za uvedených podmienok sme si potvrdili slepými pokusmi.

Reprodukovateľnosť reakcie s hexamom, srážanie okyslením a stanovenie viazaného dusíka je zachytené v tab. X.





Tab. XII. Reakcia hexamu pri 200° C.

| | hod | °C | viazaný N v % na a. s. hmotu |
|--|-----|-----|------------------------------|
| 100 ccm výluhu 40 g hexamu | 2 | 200 | 5,9 |
| 800 ccm plus 2,27% NH_3 plus 80 ccm 40% formaldehydu | 2 | 200 | 4,76 |
| 100 ccm plus 2,21% NH_3 | 2 | 200 | 0,29 |
| 100 ccm plus 1 g hexamu | 3 | 200 | 2,46 |
| dtto | 4 | 200 | 2,66 |

Výsledky sú teda dobre porovnateľné a viazanie dusíka na lignín je — možno povedať — analyticky presné za daných podmienok.

Túto skutočnosť sme využili v ďalšom na stanovenie analytického kritéria reakcie rôznych výluhov a lignínov s hexamom.

V tab. XI. je zachytený rozklad hexamu pri zohrievaní v čistej vode. Straty stúpajú značnejšie pri teplotách nad 100° C.

Pri teplotách okolo 200° C (zohrievané plynom v stojatých autoklávach) dostávame pôsobením hexamu alebo formalínu s NH_3 už vysrážanú org. látku, ktorá tiež obsahuje pevne viazaný N. Vysrážaná hmota je krehká, bublinatá, slabo rozpustná vo vode i v NaOH, nerozpustná v acetóne a fenole. To všetko svedčí, že okrem reakcie lignínu s hexamom musela prebehnúť aj ďalšia kondenzácia, čo podporuje aj ten fakt, že za rovnakých podmienok vysráža sa sulfitový výluh aj so samotným amoniakom, hoci naviazanie NH_3 je minimálne (0,29%), zanedbateľné.

Tab. X. Reprodukovanosť metódy.

| hexam | | °C | viazaný NH ₃ % na a. s. hmotu | celkový NH ₃ | voľný NH ₃ |
|------------|---|-----|--|----------------------------|------------------------------|
| 10% na suš | 1 | 150 | 2,47—2,03 | 3,18 | 0,71 |
| | 1 | 150 | 2,38—1,95 | 3,10 | 0,72 |
| 1,56 | 4 | 150 | 3,60—2,96 | 4,35 | 0,75 s SO ₂ sráž. |
| | | | 3,59—2,95 | 4,16 | 0,74 s HSl sráž. |
| 1,56 | 5 | 90 | 3,42—2,81 | 2,72 | 0,96 |
| 1,56 | 5 | 90 | 1,76—1,44 | 2,72 | 0,91 |
| 2 | 5 | 100 | 1,81—1,48 | 3,76 | 0,95 |
| 2 | 5 | 100 | 2,81—2,31 | 3,76 | 0,83 |
| 2 | 1 | 150 | 2,93—2,41 | 4,79 | 1,25 |
| 2 | „ | 1 | 3,54—2,91 | 4,98 | 1,39 |

Tab. XI. Rozklad hexamu pri zahrievaní.

| postup | navážka g | analyt. sta- novený hexam g | strata rozkladom v % |
|---|--------------|-----------------------------------|----------------------------|
| kontrola čistoty hexamu | 1,0702 | 1,058 | 1,14 |
| v 100 ccm vody 3 h varené so zpätným chladičom | 1,0893 | 1,06 | 2,7 |
| v 100 ccm vody pri 150°C | 2,00 | 1,83 | 8,5 |
| v 100 ccm vody pri 170°C | 2,00 | 1,73 | 13,5 |

b—c) Zhodnotenie reakcie hexam-lignín pre analytické kritériá.

Reprodukovanosť naviazania dusíka na lignín za konštantných podmienok nasvedčovala tomu, že túto reakciu lignínu s hexamom bude možno využiť ako analytické kritérium pre sulfitové výluhy a lignín vôbec.

V prvej fáze sme zisťovali, či je zásadná rozdielnosť v správaní sa rozličných výluhov pôvodných po neutralizácii a po zriedení (Tab. XIII).

Po reakcii s hexamom stanovili sme nezreagovaný hexam klasickou metódou viacnásobným odparovaním s n/1 H₂SO₄ a stanovením nespotebovanej kyseliny zpätnou titráciou alebo vydestilovaním NH₃ z amónnych solí po rozložení hexamu.

V ďalšom sme zisťovali na výluhoch v prevádzke, ako súvisí ich reakčná schopnosť s hexamom s ostatnými vlastnosťami výluhu a či je určitá charakteristická rozdielnosť pre prevedenie na bázu rovnakej kyslíkovej hodnoty (Tab. XIV).

Tab. XIII. Reprodukovateľnosť metódy reaktívnosti výluhu s hexamom.

Reakcia: varené 4 hod. so zpätným chladičom na vodnom kúpeli.

| | nezreagovaný hexam % I. | II. |
|--------------------------------|----------------------------|-------|
| 100 ccm výluhu plus 4 g hexamu | 65,59 | 65,82 |
| 100 ccm výluhu zneutralizovaný | 64,37 | 64,14 |
| sušený výluh plus 4 g hexamu | 66,62 | 66,35 |
| výluh 1:1 zried. vodou plus | 80,28 | 61,58 |
| 4 g hexamu | 80,95 | 81,9 |

Metóda: po reakcii s hexamom odparované niekoľko ráz s n/10 alebo n/1 H₂SO₄, a z úbytku kyseliny vypočítaný nezreagovaný hexam.

Tab. XIV. Súvislosť naviazania N s ostatnými konšt. sulfít. výluhov.

| označenie vzorky výluhu | sp. v. | výluh | | | SO ₂ g/100 cm ³ | sraz. g/100 cm ³ | buni- čina Küng. |
|-------------------------------|--------|----------------|--------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------|------------------------|
| | | refrak- cia | kyslík. hodnota | viazaný N g/100 cm ³ | | | |
| várka č. 32888 | 1,051 | 1,354 | 127 | 0,396 | 0,04 | 2,90 | 5,8 |
| 32887 | 1,050 | 1,352 | 107 | 0,300 | 0,03 | 1,85 | 3,0 |
| 32403 | 1,052 | 1,351 | 114 | 0,348 | 0,05 | 1,76 | 2,6 |
| 32904 | 1,050 | — | 109 | 0,292 | 0,09 | 1,92 | 2,6 |
| 32911 | 1,052 | — | 101 | 0,348 | 0,09 | 1,73 | 3,3 |
| 32912 | 1,049 | — | 88 | 0,342 | 0,54 | — | 2,9 |
| 32859 | 1,051 | 1,354 | 127 | 0,46 | 0,06 | — | — |
| 32927 | 1,051 | — | 130 | 0,328 | 0,096 | — | — |
| „ 32928 | 1,050 | 152 | — | 0,376 | 0,064 | — | — |

$$\% \text{ viaz. dusíka N} = \text{hexam} \frac{N=\text{hex.}}{KH} - 100$$

| | | |
|-------|-------|-------|
| 0,30 | 0,75 | 0,701 |
| 0,348 | 0,87 | 0,764 |
| 0,292 | 0,73 | 0,67 |
| 0,348 | 0,87 | 0,861 |
| 0,342 | 0,855 | 0,976 |
| 9,46 | 1,15 | 0,905 |
| 0,328 | 0,82 | 0,63 |

Pri tom istom výluhu percento viazaného lignínu aj po zriedení alebo zahustení ostáva rovnaké, ak ho prepočítavame na sušinu.

Pri rozličných výluhoch aj po prepočítaní na rovnakú kyslíkovú hodnotu viazanie hexamu na lignín nie je rovnaké, t. zn., že aj pri rovnakom obsahu lignínu jeho funkčné skupiny, reagujúce s hexamom, nie sú

čo do množstva rovnaké (Tab. XIV.). Pre ďalšie reakcie lignínu, kde sa bude uplatňovať funkčná aldehydická skupina, bude to hodnotné kritérium.

Tabuľka XV.

| čas hod. | °C | atm. | sp. v. | re- frak- cia | SO ₂ g/100 | K. H. gO ₂ /l | viaz. N g/100 | N. 100 K. H. | Poznámky |
|-------------|-------------|------|--------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| 8,00 | 150 | 5,6 | 1,042 | 1,3470 | 0,25 | 95 | 0,28 | 0,295 | viskozita |
| 9,00 | 150 | 5,6 | —50 | —520 | 0,12 | — | 0,30 | — | buničiny 39,7 cp |
| 10,00 | 150 | 5,7 | —53 | —530 | 0,06 | 128 | 0,32 | — | Küng. č. 3,2 |
| 11,00 | 150 | 5,9 | —54 | —540 | 0,03 | — | 0,34 | 0,248 | |
| 12,00 | odplynované | | —53 | —540 | 0,03 | 129 | 0,34 | 0,263 | |

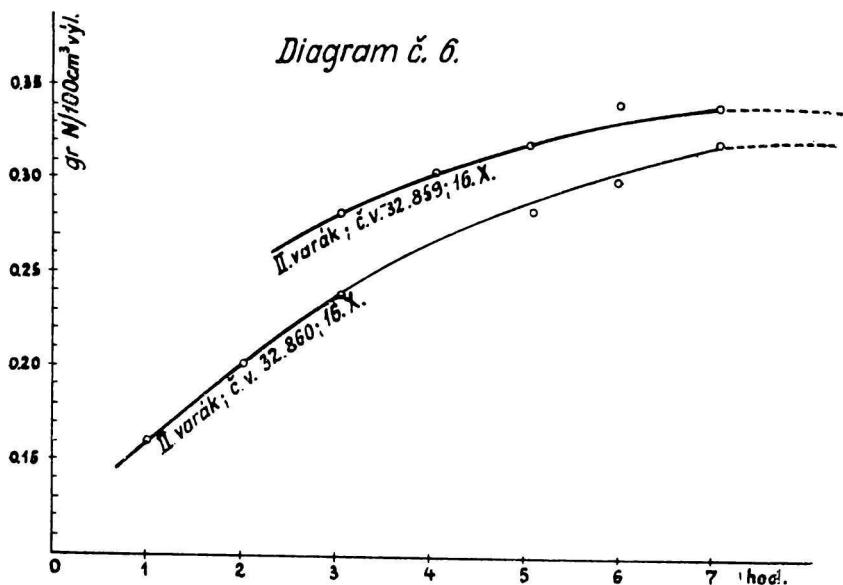
Tabuľka XVI.

| čas hod. | °C | atm. | sp. | re- frak- cia | SO ₂ g/100 | K. H. gO ₂ /l | viaz. N g/100 | N. 100 K. H. | poznámka |
|-------------|-----|------|-------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| 8.00 | 118 | 5,6 | 1,028 | 1,3365 | 1,28 | 22,5 | 0,16 | 0,71 | viskozita |
| 9.00 | 126 | 4,8 | —33 | —410 | 1,05 | — | 0,20 | — | buničiny: 33,4 cp |
| 10.00 | 135 | 4,8 | —40 | —440 | 0,92 | — | 0,24 | 0,388 | Küng. č. 2,4 |
| 11.00 | 147 | 5,4 | —45 | —480 | 0,32 | — | — | — | |
| 12.00 | 149 | 5,9 | —50 | —510 | 0,11 | — | 0,28 | — | |
| 13.00 | 150 | 5,8 | —53 | —530 | 0,06 | 62,0 | 0,30 | — | |
| 14.00 | 150 | 5,8 | —55 | —550 | 0,04 | 136 | 0,32 | 0,235 | |

V tab. XV. a XVI. (diagr. 6.) je obdobnou metódou zachytené viazanie dusíka na sulfíťový výluh priebehom várky buničiny. Priebehom času so stúpajúcim obsahom lignínu plynule stúpa krivka viazaného dusíka. Prepočítaním na rovnakú bázu kyslíkovej hodnoty 100, viazanie dusíka vykazuje kolísanie alebo klesanie s postupom várky. To môže znamenať, že príbúdajúcim organických látok, nereagujúcich s hexamom, obsah reakčných skupín sa riedi, alebo priebehom várky sa tieto rušia alebo sú blokové.

V tomto smere bude treba nashromáždiť viac materiálu, aby sa dalo s konečnou platnosťou usudzovať na zmenu lignínu pri varení buničiny. V tejto úvahe treba ešte pripomenúť reaktivnosť natívneho lignínu (piliny), bielenej a nebielenej buničiny s hexamom (Tab. XVII). Bielená buničina a piliny vykazujú minimálne zanedbávané viazanie dusíka (0,06 — 0,08%). Nebielená buničina, keďže obsahuje ešte lignín ako

lignín-sulfónovú kyselinu, má väčšiu reaktivnosť (0,12%). Natívny lignín teda buď vôbec neobsahuje skupiny reagujúce s hexamom, alebo — čo je pravdepodobnejšie — sú blokované (1) väzbou s hemicelulózami a len pri varení sa uvoľňujú. Vyskúšali sme aj rôzne druhy izolovaných lignínov a ich reaktivita s hexamom je zachytená v tab. XVII.



Lignín z hydrolyzy dreva a H_2SO_4 -lignín (sulfitový výluh pod tlakom s H_2SO_4) majú nízku reaktivitu, čo nasvedčuje kondenzačnému procesu vysrážania lignínu (2). Alkalilignín a lignín zo srážania sulfitových výluhov s NH_3 (NH_3 -lignín) majú väčšiu reaktivitu, čo nasvedčuje tomu, že sú ešte schopné ďalšej kondenzácie.

Pracovný postup pri stanovení reaktivity sulfit. výluhov z prevádzky. (Tab. XIV, XV., XVI.):

50 cm³ sulfit. výluhov sa zahrievalo s 1 g hexamu pri bode varu v kadičke (za doplnovania vyvarenej vody). Po skončení reakcie sa obsah preliadol do 200 cm³ odmerky, pridalo sa 25 cm³ 20% H_2SO_4 a po ochladení sa doplnilo po značku. Z odmerky sa časť prefiltrovala suchým filtrom do suchej kadičky, z toho sa odpipetovalo 20 cm³ do 400 cm³ kadičky, pridalo sa ešte vody a zahrievalo 2 hod. na variči, aby sa kvantitatívne rozložil nezreagovaný hexam. Čas zohrievania, ako dostačujúci, bol experimentálne potvrdený na čistom hexame. Potom sa stanovil dusík destiláciou z alkalického prostredia do n/1 H_2SO_4 . Obmenou sme pracovali aj tak, že celá sráženina po pridaní H_2SO_4 sa filtrovala, kvantitatívne premyla, doplnila sa v odmerke po značku a z toho sa pipetovalo na ďalšie stanovenie.

Pri stanovení reaktivity rôznych lignínov sme postupovali takto (Tab. č. XVII.):

Tab. XVII. Reakcia hexamu s rôznymi lignínmi.

| lignín | hexam g | čas hod. | viazaný N % |
|--|-------------------------|-------------|----------------|
| H ₂ SO ₄ —lignín | 2 | 2 | 1,22 |
| 10 g + 100 voda | 2 | 4 | 1,42 |
| | 4 | 2 | 1,40 |
| | 4 | 4 | 1,95 |
| | 6 | 2 | 1,52 |
| | 6 | 4 | 2,10 |
| | NH ₃ -lignín | 2 | 5 |
| 10 g + 100 voda | 4 | 2 | 4,10 |
| | 4 | 4 | 4,31 |
| | 6 | 2 | 3,33 |
| | | 4 | 4,09 |
| lignín z hydrolyzy | | | |
| 10 g + 100 voda | 4 | 4 | 0,824 |
| NH ₃ -lignín | | | |
| 10 g + 100 voda | 4 | 4 | 2,958 |
| sulfát lignín | | | |
| 10 g + 100 voda | 4 | 4 | 2,90 |
| 10 g piliny + 100 voda | 4 | | 0,06 |
| 5 g bielená bun. + 200 voda | 4 | 3 | 0,08 |
| 5 g nebielená bun. + 200 voda | 4 | 3 | 0,12 |

10 g suchého jemne mletého lignínu (drevenej múčky, rozvláknenej buničiny) sa suspendovalo do 100 cm³ vody a zohrievalo sa so 2—4 g hexamu po 2 — 6 hod. na vodnom kúpeli so spätným chladičom. Po skončení reakcie sa suspendovaný lignín okysliť, prefiltrovať, premyť a analyzoval na celkový (Kjeldahlom) a voľný dusík.

d) Zisťovanie väzby dusíka na lignín.

Zisťujúc kvalitatívne povahu reakcie hexamu s lignínom (sulfit. výluh, kys. lignín-sulfónovej a pod.) potvrdili sme si viacerými pokusmi, že väzanie dusíka na lignín ide cez formaldehyd. Tento chemizmus sme si aj jednotlivo potvrdili. Reakcia lignínu so samotným formaldehydom bude spracovaná v osobitnej zpráve.

Reakcia lignínu s formaldehydom v amoniakálnom prostredí je to-žná s reakciou s hexamom (Tab. XVIII.). Naviazanie dusíka môže sprostredkovať aj iný aldehyd, acetaldehyd, benzaldehyd, furfural. Ketóny (skúšali sme acetón) túto schopnosť nemajú.

Tab. XVIII. Reakcia formaldehyd + NH₃

| | čas | °C | viazaný N % |
|---|-----|--------|----------------|
| <i>10 g lignín—NH₃, 100 °C, voda</i> | | | |
| 10 ccm formaldehydu 40%, 20 ccm NH ₃ 18% | 2 | 100° | 2,27 |
| | 4 | | 4,18 |
| 20 ccm formaldehydu, 40 ccm 18% NH ₃ | 2 | | 7,63 |
| | 4 | | 2,83 |
| <i>10 g lignín HSO, 100 °C, voda</i> | | | |
| 10 ccm formaldehydu 20 ccm 18% NH ₃ | 2 | | 0,— |
| | 4 | | 0,— |
| 20 ccm formadehydu 40 ccm 18% NH ₃ | 2 | | 0,23 |
| | 4 | | 0,51 |
| 100 ccm výluh s 2,5% NH ₃ vol. 2 ccm acetaldehyd (para) | 3 | 100 20 | 1,73 |
| 200 ccm výluh NH ₃ (13%) 4 ccm 40% formaldehydu | 4 | 100 | 2,92 |
| 100 ccm výluh 10 ccm 40% formal. 2,27 % NH ₃ volný | 2 | 200 | 4,76 |

Predpoklad, že pri reakcii hexamu reaguje najprv lignín s formaldehydom a potom už dusík spája 2 — 3 molekuly mostíkové, potvrdili sme si takto:

Najprv sme nechali reagovať lignín s formaldehydom v kyslom prostredí. Nadbytočný formaldehyd sme odohnali destiláciou s vodnou parou. Tento formaldehydo-lignín sme ďalej zahrievali v amoniakálnom prostredí. Lignín obsahoval pevne viazaný dusík.

O charaktere dusíka, viazaného na lignín, nemohli sme jednoznačne stanoviť, či ide o primárny, sekundárny alebo terciálny amín, lebo makromolekula lignínu komplikuje bežné stanovenia. Jednoznačne sme zistili, že dusík, viazaný na lignín, ani v lúhu ani v minerálnych kyselinách (20% H₂SO₄) sa varom neodštiepuje (Tab. XIX).

Keďže sa dusík viaže cez formaldehyd, pokúsili sme sa nájsť pomer, v akom tieto dve složky vstupujú do reakcie. Stanovili sme si zvlášť nezreagovaný formaldehyd a NH₃ uvedenou metódou nasledovne:

10 g sulfit. výluhu 10° Bé sa zahrievalo s 0,5 g hexamu 2 hod. so zpät. chladičom, na vodnom kúpeli. Po ukončení reakcie sa výluh okyslí s H₂SO₄ tak, aby koncentrácia kyseliny po okyslení bola cca 20% a celý obsah sa preháňa vodnou parou, aby sa vydestiloval formaldehyd, ktorý po okyslení sa odštiepuje z nezreagovaného hexamu. NH₃, ktorý sa tiež odštiepuje, viaže sa na kyselinu a po odohnaní HCOH ho možno stanoviť obvyklou metódou destiláciou z alkalického prostredia.

Tab. XIX. Stanovenie odštiepiteľného NH₃.

| pracovný postup | N % na suš. | | | odštiepovanie N | voľný N |
|---|-------------|-------|-------|--|----------------------|
| | celk. | voľný | viaz. | | |
| 100 ccm výluh + formaldehyd + NH ₃ , varené 4 hod so spät. chladičom | 2,92 | 0,51 | 2,40 | hydrolyzované s 10 ccm 20% H ₂ SO ₄ a 2× odparené do sucha na vodnom kúpeli | 0,55 |
| 100 ccm výluh neutral. s NH ₃ + 1,6 g hexam 4 h. spät. chladič | 3,34 | 1,25 | 2,09 | hydrolyzované 20% H ₂ SO ₄ | 1,26 |
| 100 ccm výluh + 1,6 g hexam 5 h. varené voľne | 2,23 | 0,74 | 1,48 | hydrolyzované 20 % H ₂ SO ₄ hydrolyzované a odparené do sucha | 0,880 0,52 |
| 100 ccm výluh neutr. s NH ₃ + 2 g hexam 5 h so spät. chlad. | 3,09 | 0,68 | 2,41 | hydrolyzované s 20% H ₂ SO ₄ hydrolyzované a odparené do sucha | 0,880 0,888 |
| výluh + 2 g hexam. 1 h 150°C | 3,94 | 1,02 | 2,91 | hydrolyzované s 20% H ₂ SO ₄ odparené do sucha NH ₃ rozpustené vo vode. | 1,13 1,11 0,97 |
| 100 ccm výluh + 1 g hexam 3 h. 200°C | 2,02 | 0,18 | 1,84 | detto | 0,18 |
| 100 ccm výluh + 1 g hexam 4 h 200°C | 2,18 | 0,33 | 1,85 | detto | 0,32 |

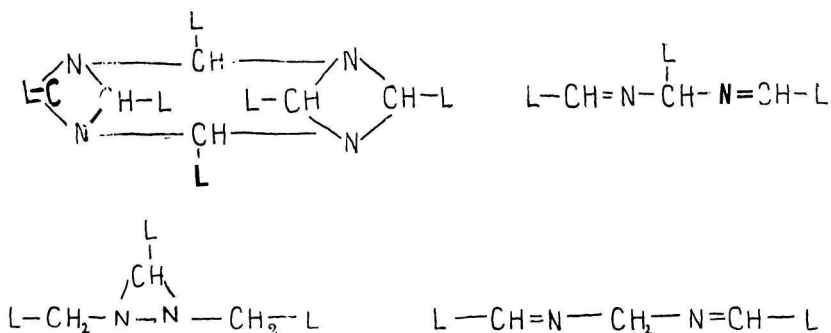
Výsledok: Dusík : 0,15 g voľný
0,05 g viazaný 3,6% na 100 g suš.

Formaldehyd : 0,510 g voľný
0,130 g viazaný 8,1% na 100 g suš.

Pomer zreagovaných N: HCOH = 0,01 0,13 = 0,34 1

Pomer v pôvodnom hexam. N: HCOH = 0,40 1,21 = 0,312 1.

Z toho vyplýva, že dusík, viažúci sa na lignínovú molekulu cez formaldehyd, reaguje v molárnom pomere 3 2 a bude mať obdobný štruktúrny vzorec ako hexam. L = lignín.



Ligninaldehydroamoniaky, ktoré by v prvej fáze mohli vznikáť, sú málo stabilné a kyselinami sa rozkladajú (3).

Preto aj pri reakcii sulfitového lignínu s amoniakom pod tlakom do 170° C nenachádzame nikdy dusík viazaný na lignín. Pri reakcii nad 200° C výluh sa už priamo vysražáva s NH₃ (bez dostatočného okyslovaní), čo predpokladá určitú kondenzáciu, zväčšenie makromolekuly. Keďže sme aj v týchto hmotách našli malé množstvo viazaného dusíka, je pravdepodobné, že aldehydické skupiny lignínu reagovaly obdobne s NH₃, ako je to v prípade hexamu. (Tab. XII.).

S ú h r n .

Lignín reaguje s hexametyléntetramínom, pričom pevne viaže dusík na vedľajšom reťazci. Vypracovali sme túto reakciu ako analytickú metódu pre charakterizovanie a rozlišovanie rozličných typov lignínu.

L i t e r a t ú r a :

1. H. Ertman: Tappi, 7, 304 (1949)
2. R. Borišek: Chem. Zvesti 9/10, 299 (1947)
3. E. Votoček: Org. chemie, II. diel, II. vyd. Čs. spol. chemická, Praha, 1927, str. 193.

Выводы

Лигнин реагирует с гексаметиленetetрамином, при чем он прочно связывает азот на посторонней цепи. Мы разработали эту реакцию в качестве аналитического метода для характеристики и различения разных типов лигнина.

S u m m a r y .

Lignin reacts with hexamethylenetetramine at which reaction nitrogen is firmly bound on the side chain. This reaction has been worked out as an analytical method for characterizing and differentiating of various types of lignin.