

Uvoľňovanie fenolickej skupiny pri tlakovom spracovaní sulfitových výluhov s amoniakom

R. BORISEK

Spracovanie sulfitových výluhov s alkáliami, v našom prípade s amoniakom, a vyzískanie lignínu okyslením po tlakovej reakcii s amoniakom viedlo nás k tomu, aby sme si osvetlili podstatu izolácie lignínu. Tým získame ucelenejší obraz o vlastnostiach tohto lignínu, o jeho reakčných skupinách a z toho odvodených možnostiach ďalších chemických reakcií a tak aj praktického využitia.

Vo všeobecnej zpráve o spracovaní sulfitových výluhov s amoniakom a alkáliami vôbec rozoberali sme sprievodné reakcie pri izolovaní lignínu a príčiny vylučovania sa tohto lignínu z kyslých roztokov. Konštatovali sme čiastočné odštiepenie SO_3H skupiny, čím kyselina lignín-sulfónová stráca svoj hydrofilný charakter a vypadáva z vodného roztoku.

Druhá zásadná zmena, ktorá sa deje s makromolekulou lignínu, je predpokladané uvoľňovanie fenolickej skupiny, ktorá étericky spojuje dve susedné aromatické jadrá lignínu. Toto uvoľnenie konštatovali Peniston-McCarthy (1) pri zahrievaní sulfitového výluhu s 5 g NaOH už pri teplotách do 100°C . Uvoľnené fenolické skupiny sa dajú konduktometricky titrovať v rozmedzí pH 9—10. Odkrytie fenolickej skupiny zvyšuje reaktivitu celého jadra a aj vedľajšieho reťazca v para-polohe. Dôkazy previedli Pennington-Ritter zvýšenou oxydáciou s kys. jódistou a zvýšením extinkčného koeficientu „nitrosolignínu“ po reakcii s NaOH.

Je známe, že alkalilignín je reaktívnejší než sulfitolignín a je napr. vhodnejším materiálom pre umelé hmoty. Alkalilignín z varenia dreva s NaOH má tiež odkryté fenolické skupiny, ktoré sa uvoľnily rozštiepením éterickej väzby natívneho lignínu. Preto sme si vzali za úlohu preskúšať doterajšie údaje, aplikovať konduktometrickú metódu stanovenia fenolických skupín na NH_3 lignín a zistiť kvalitatívne a kvantitatívne uvoľnenie fenolických skupín v ligníne po tlakovom spracovaní s NH_3 .

Na kontrolu aparátu i metódy použili sme 0,5 m roztok fenolu, ktorý sme titrovali z kyslého prostredia do zásaditého (diag. č. 1). Titrovaný roztok: 5 ml n/10 HCl + 2 ml 0,5 fenol sa zriedilo 50 ml metanolu a doplnilo dest. vodou do 100 ml.

Titrovali sme s n/10 NaOH z normálnej byrety v dávkach 0,5 — 1, ml.

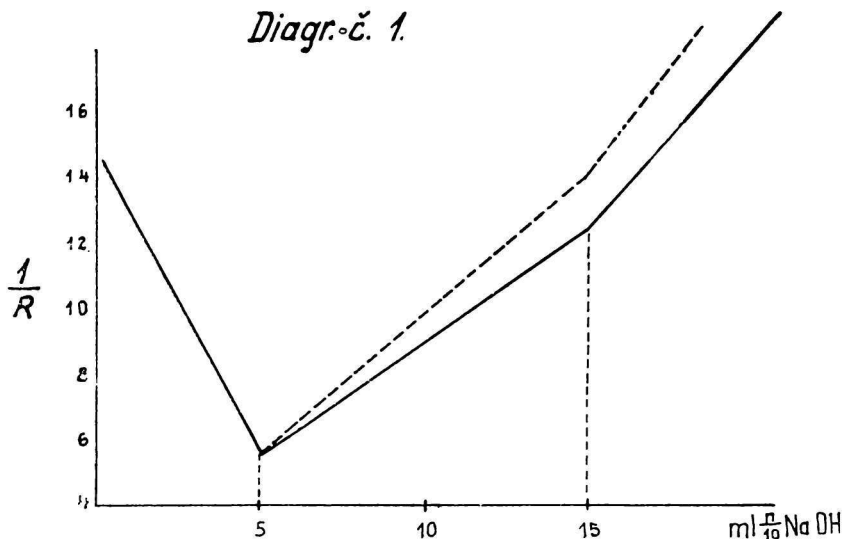
Výpočet: extrapoláciou zistená spotreba: 10 ml n/10 NaOH, čo je

$$10 \times 0,0094 = 0,094 \text{ g fenolu}$$

odpipetované množstvo: 2 ml 0,5 m fenolu = $2 \times 0,047 = 0,094$ g fenolu.

Pri vyhodnocovaní krivky (v diagr. č. 1.) použili sme pri výpočte

Diagr.č. 1.



$1/R$ aj korekciu na objem: $\frac{100 + V}{100 R}$. Výsledok je však rovnaký a pre-

to sme ďalej od tohto prepočítania upustili.

Zopakovali sme si ďalej zistenie Peniston-McCarthyho na našich pôvodných sulfitových výluhoch, lebo uvedení autori alkalické štiepenie fenolickej skupiny prevádzali na pomerne čistom Ca-lignínsulfonáte, získanom dialýzou sulfitových výluhov. V pôvodnom sulfitovom výluhu sú totiž prítomné slabé org. kyseliny, SO_2 , rôzne soli, ktoré môžu skresľovať priebeh titrácie.

V diagrame č. 2 je čiastočne zachytený časový účinok NaOH na uvoľňovanie fenolickej skupiny. Výsledok je zrejмый z diagramu a súhlasí zásadne s vývodmi uvedených autorov.

Pracovný postup:

Sulfitový výluh sme alkalizovali pevným NaOH na celkovú koncentráciu 5% NaOH. Tento výluh sme potom zahrievali so spätným chladičom na vodnom kúpeli 1 a 5 hod. Po tejto reakcii pipetovali sme 2 ml výluhu, okyslili s 0,3 ml konc. HCl, pridali 50 ml metanolu a doplnili dest. vodou do 100 ml.

Naše titračné krivky majú až dva zlomy v oblasti slabých kyselín a samotný pôvodný výluh má krivku podobnú titračnej krivke fenolov. Bližšie vysvetlenie dostaneme, ak pri titrácii zisťujeme pH a keď si stitrujeme predpokladané smesi čistých roztokov (diagram č. 3). Prvý zlom

na krivke v oblasti pH = 6—9 patrí kys. octovej a druhý pri pH = 9—10 fenolu.

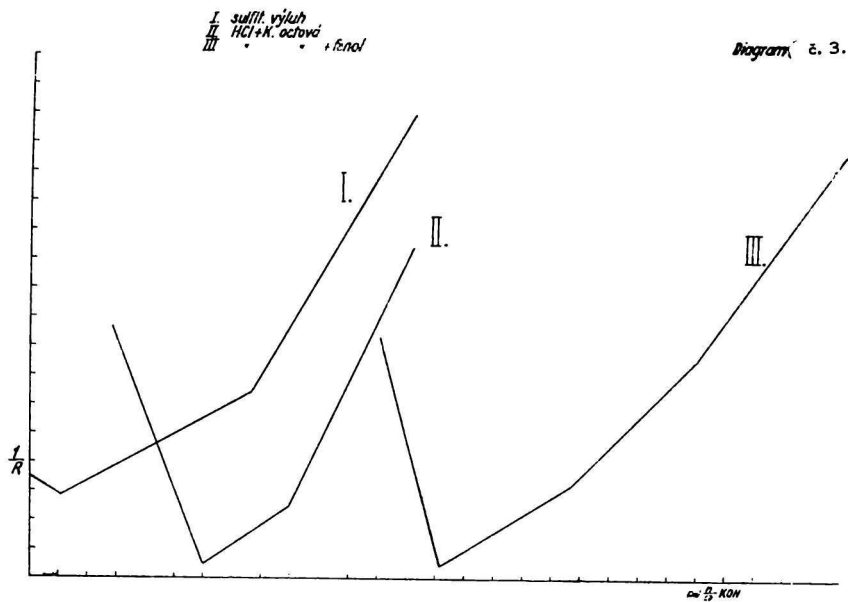
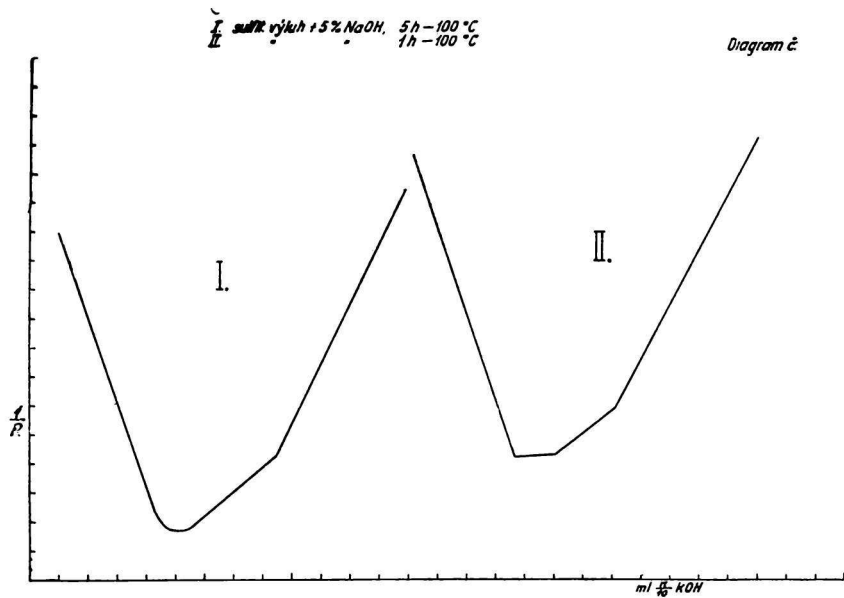
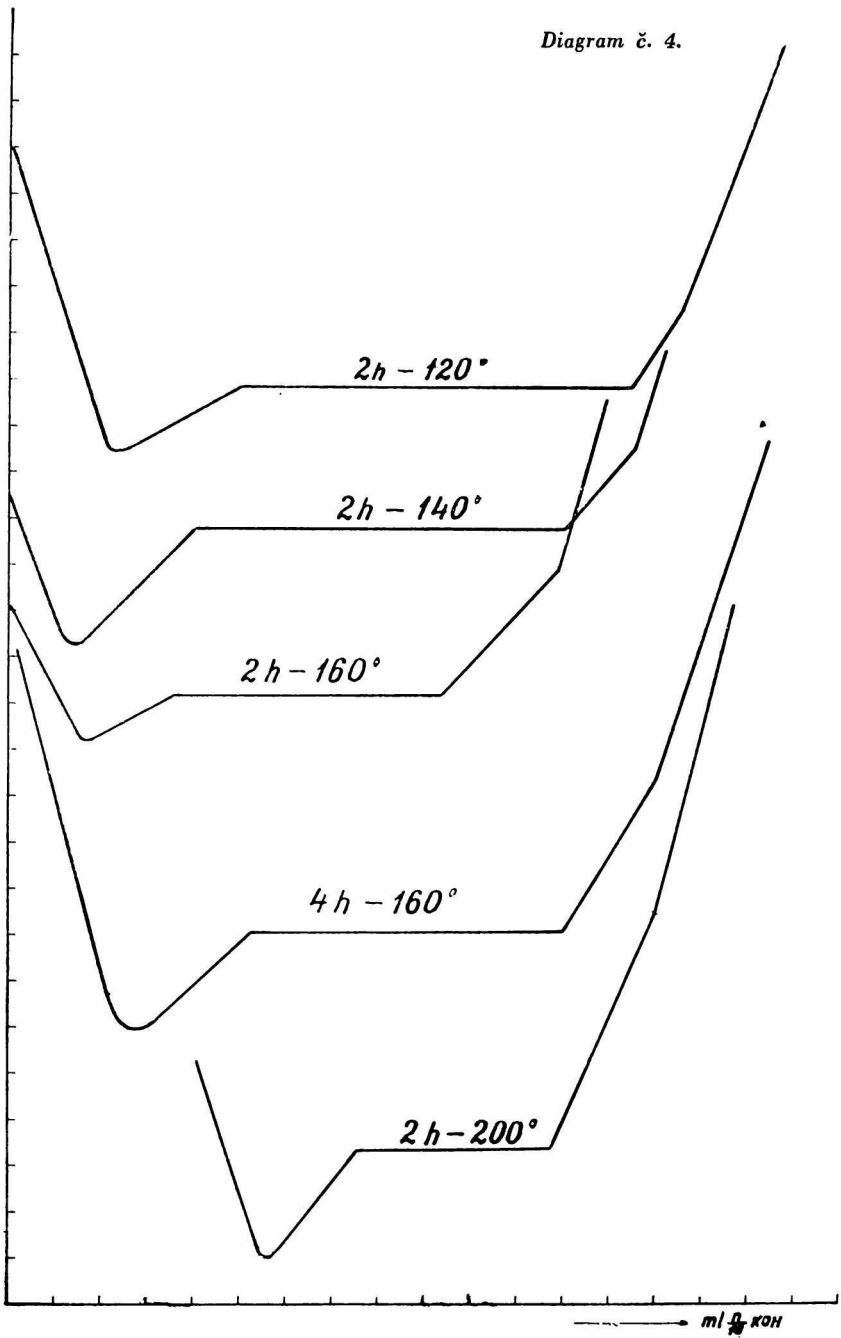
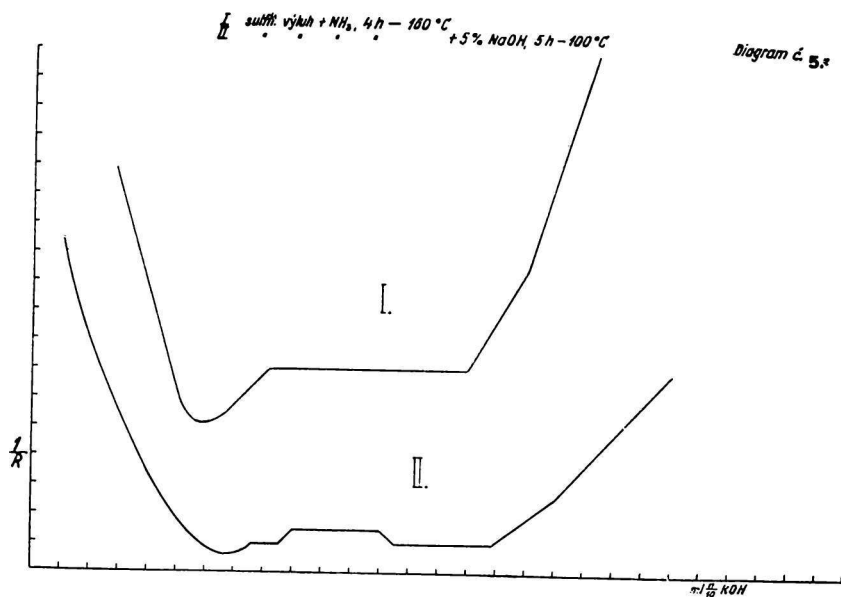


Diagram č. 4.



Podobný pracovný postup, ako pri zahrievaní s NaOH, použili sme aj pri NH_3 s tým rozdielom, že zahrievanie sulfitového výluhu v 2% NH_3 sme prevádzali pri teplotách nad 100°C . Výluhy po reakcii sme neodplynovali, aby sme zachovali pôvodný objem. Na titráciu sme pipetovali 2 ml, okyslili s nadbytkom $n/10 \text{ HCl}$, riedili s 50 ml metanolu a doplnili destilovanou vodou do 100 ml.

V diagrame č. 4, je zachytená časová závislosť. Uvoľňovanie fenolickej skupiny úmerne stúpa do 160°C , potom už ani teplota ani predĺženie času nespôsobujú ďalšie uvoľnenie. To by dokazovalo, že sa dosiahlo maximálne odštepovanie. Aby sme si to potvrdili, zahrievali sme výluh po NH_3 — reakciu znovu s 5% NaOH. Ďalšie odštepovanie už nenastalo (diagr. č. 5, 6). To potvrdzuje domnienku Peniston-McCarthyho, ktorí toto odštepovanie vyčíslujú $\frac{2}{3}$ z celkového počtu fenolických skupín a ďalšiu $\frac{1}{3}$ pokladajú za veľmi ťažko odštiepiteľnú.



Všetky titračné krivky výluhu po NH_3 reakcii vykazujú niekoľko charakteristických zlomov. Keď sme si ich bližšie overovali (diagr. č. 3, 7), potvrdili sme si na čistých roztokoch, že I. úsek patrí kys. soľnej, II. úsek (stúpajúci) kys. octovej, III. úsek (vodorovný alebo málo klesajúci) je vytesňovanie NH_3 s NaOH pri pH 9, IV. úsek od pH 9—10 predstavuje titráciu fenolov a ďalší zlom je už vodivosť NaOH alebo KOH.

Filtrát po odfiltrovaní vysrážaného lignínu, ako ukazuje diagram č. 8, neobsahuje fenolické skupiny.

Diagram č. 6.

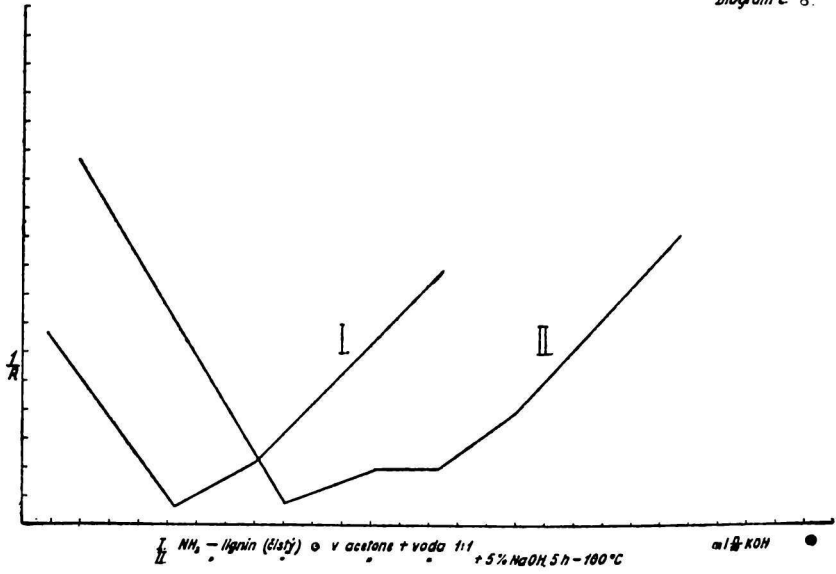
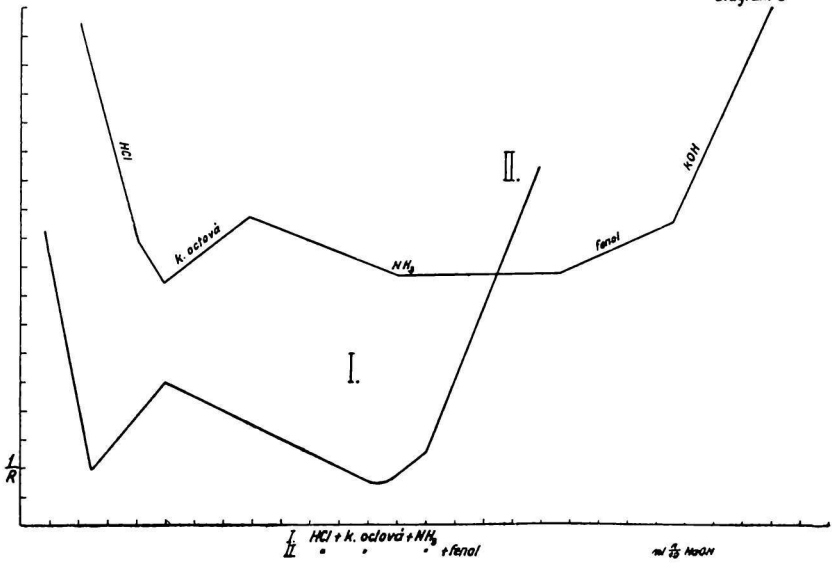
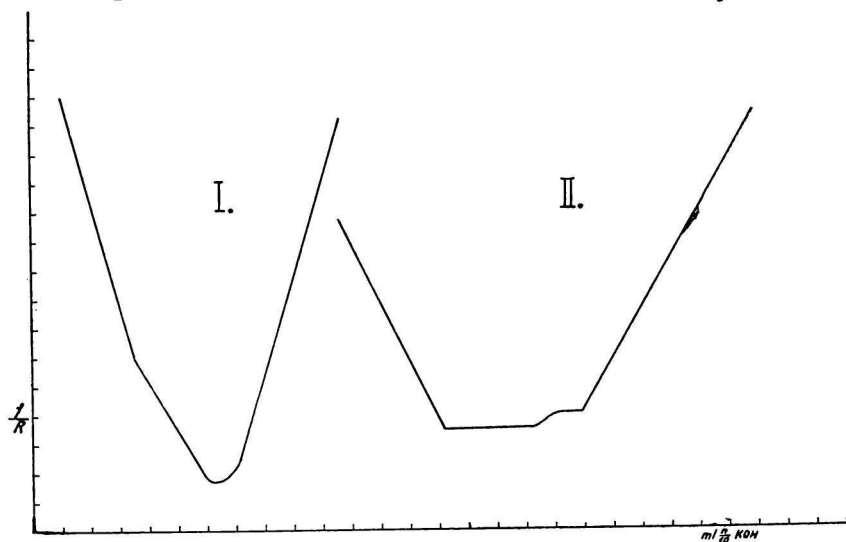


Diagram č. 7.



I filtrát = vzorky 4h - 160 °C (2ccm)
II " " " " " " (4ccm)

Disperzní kř.



Aj vysrážaný NH_3 -lignín, prečistený rozpustením vo fenole a spätným srážaním z acetónu (dokonale zbavený fenolu premývaním s acetónom), dá sa dobre stitrovať, lebo sa rozpúšťa, keď prechádza do alkalickeho prostredia. (Diagr. č. 6.).

S ú h r n

Overili sme a aplikovali na naše sulfitové výluhy metódu o uvoľňovaní fenolických skupín u lignínu pôsobením alkálií. Sulfitový výluh po tlakovom spracovaní s NH_3 rovnako uvoľňuje fenolické skupiny.

L i t e r a t ú r a :

1. Q. P. Peniston-I. L. McCarthy: Jour. Amer. Chem. Soc. 1329 (1948).

Выводы

Мы проверили и применили для наших сульфитных щёлок метод освобождения фенольных групп у лигнина под действием щелочей. Сульфитный щёлок после обработки повышенным давлением NH_3 равным образом освобождает фенольных группы.

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 hexametyléntetramínom

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 hexametyléntetramínu. Zistili sme, že bežný sulfitový výluh o sušine 100 — 110 g/l, zohrievaný pod tlakom s hexametyléntetramínom 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 srazeninu. 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 hexametyléntetramínom (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. Hexametyléntetramín (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.