

CHARAKTERISTIKA CHLÓRU V CHLÓRLIGNÍNOCH (II)

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] o povahe chlóru viazaného na chlórovaný lignín sa dokázalo, že časť chlóru sa viaže na bočný reťazec základnej lignínovej stavebnej jednotky. Z rozdielnej rýchlosti odštiepovania vo vode a vodnom roztoku uhlíčitanu sodného vyplynulo, že chlór je viazaný aspoň trojakým spôsobom, a to sčasti ako veľmi reaktívny, sčasti stredne a sčasti ako málo reaktívny, podľa polohy uhlíka, ku ktorému je viazaný, a podľa vplyvu susedných funkčných skupín. Okrem viazaného chlóru chlórované ligníny zadržiavajú aj menšie množstvo chlorovodíka.

Pokračujúc v reakčno-kinetických štúdiách odštiepovania chlóru z chlórovaného AS-lignínu [2, 4, 5], chlórovanej kyseliny lignínsulfónovej a sulfátového lignínu v roztoku hydroxydu sodného, prizeralo sa na všeobecne známe skúsenosti. Pôsobenie vodných roztokov líhu sodného na zlúčeniny obsahujúce organicky viazaný halogén je všeobecnou reakciou, pri ktorej halogenid viazaný alifaticky sa odštiepuje už za obyčajnej alebo mierne zvýšenej teploty, kým halogenid viazaný na benzenové jadro ostáva stály, s výnimkou látok, v ktorých je *o*-poloha a *p*-poloha benzenového jadra obsadená substituentmi orientujúcimi do *meta*-polohy.

Experimentálna časť

V prvej sérii pokusov sa sledovalo odštiepovanie chlóru líhom z chlórovaných AS-lignínov, označených ako CIL, v porovnaní s rovnakým pôsobením na benzylchlorid a *p*-chlórphenol. Výsledky zachycuje tab. 1.

Tabuľka 1

Látka	Pôvodný obsah Cl %	Koncentrácia NaOH %	Odštiepený Cl v % na pôvodnú látku pri teplotách reakcie °C			
			0	20	50	100
<i>p</i> -chlórphenol	27,58	10	—	—	—	stopy
benzylchlorid	28,01	10	—	2,3	8,5	26,0
CIL	21,50	—	1,80	1,90	2,20	4,48
CIL	21,50	5	8,20	9,03	10,60	13,03
CIL	21,50	10	8,43	9,44	10,95	13,10
CIL	21,50	25	8,50	9,20	11,01	13,70

V súhlase s uvedeným pravidlom sa z benzylchloridu odštiepuje pri teplote zvýšenej na 100 °C takmer všetok chlór, zatiaľ čo z chlórovaného lignínu sa ho odštiepuje

sotva polovica a chlór v *p*-chlórfenole odštiepujúcemu pôsobeniu odoláva. Z toho vyplýva, že v chlórovanom ligníne je časť viazaná labilnejšie a časť pevne. Na koncentrácii líhu sodného v rozmedzí 5—25 % privedla nezáleží.

Podľa zvyčajného postupu slúžiaceho na identifikáciu alifaticky viazaného chlóru sa spomenuté dve modelové látky a chlórignín v ďalšom skúmaní vystavili pôsobeniu alkoholického roztoku líhu draselného. Roztok 2 g KOH v 10 ml 96 % etanolu pôsobil na 0,5 g látky po dobu 10 min. za varu. Množstvo odštiepeného chlóru sa zistilo potencio-metrickou titráciou a korigovalo sa slepým pokusom. Zatiaľ čo z pôvodného obsahu 21,5 % chlóru v CIL sa odštiepilo 12,5 % na pôvodnú látku, z benzylchloridu sa odštiepil takmer všetok chlór v množstve 27,6 %, kým z *p*-chlórfenolu sa ho odštiepilo len 0,1 %, čo je iba nepatrné množstvo z pôvodného obsahu chlóru v tejto zlúčenine (27,57 %).

Zmydelnenie látok obsahujúcich chlór líhom spravidla prebieha ako bimolekulová reakcia. Pri sledovaní kinetiky pôsobenia líhu sodného o koncentrácii 10 % NaOH na 3 g CIL s hydromodulom 1 : 100 v trojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom a ponorenej do vrúceho vodného kúpeľa sa z obsahu chlóru v odoberaných vzorkách s postupom času vypočítali hodnoty *K* reakčných rýchlostí, a to v prvom prípade za predpokladu monomolekulového rozpadu podľa vzorca (I) a v druhom prípade za predpokladu bimolekulovej reakcie podľa vzorca (II):

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (I)$$

$$K_2 = \frac{2,303}{t(b-a)} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (II)$$

kde *a* = počet gramekvivalentov celkového alifatického chlóru na 100 g CIL na začiatku reakcie,

x = počet gramekvivalentov chlóru odštiepeného zo 100 g CIL za čas *t* minút,

b = počet gramekvivalentov NaOH na 100 g CIL na začiatku reakcie.

Výsledky získané pri dvoch preparátoch označených CIL-I a CIL-II sú v tab. 2. Preparát CIL-I mal celkový obsah chlóru 21,5 %, z toho 1,8 % anorganického, sušinu 96,1 %, hodnotu *a* 16,00 %, resp. 0,451 gramekvivalentu/100 g CIL (táto hodnota predstavuje alifaticky viazaný chlór, ktorý sa zistil 30 hod. varom s 10 %-ným NaOH) a hodnotu *b* 25 gramekvivalentu/100 g CIL. Preparát CIL-II mal celkový obsah chlóru 26,9 %, z toho 2,45 % anorganického, sušinu 87,10 %, hodnotu *a* 20,95 %, resp. 0,590 gramekvivalentu/100 g CIL a hodnotu *b* 30 gramekvivalentu/100 g CIL.

Z dosiahnutých výsledkov vidieť, že odštiepovanie chlóru z chlórovaných preparátov, podobne ako pri vode a vodných roztokoch uhličitanu sodného [1], ani pôsobením vodných roztokov NaOH neprebíha jednoznačne. Zistené hodnoty *K*₁ a *K*₂ nevyhovujú v celom rozsahu ani monomolekulovej ani bimolekulovej reakcii. Toto opäť potvrdzuje domnienku, že chlór je na bočnom reťazci lignínu viazaný rozličným spôsobom. Pôsobením rozličných reakčných činidiel dochádza k odštiepovaniu týchto chlórov viac-menej súčasne, pravda, s rôznou reakčnou rýchlosťou a podľa rozličných reakčných mechanizmov. Analyticky je zatiaľ možné zistiť iba súhrnné množstvo odštiepeného chlóru, takže ostré rozlíšenie jednotlivých väzieb chlóru je ťažké. Nápadné však je veľmi rýchle odštiepovanie chlóru na začiatku reakcií, ktoré sa podobá odštiepovaniu veľmi reaktívneho chlóru z benzylchloridu. Za prítomnosti Na₂CO₃ a NaOH sa tento chlór odštiepuje súčasne s menej reaktívnym chlórrom, takže reakcia je menej prehľadná. Avšak vo vodnom prostredí, keď menej reaktívne chlóry reagujú iba pomaly, možno zreteľnejšie zachytiť štádium odštiepovania tohto veľmi reaktívneho chlóru, ktoré dosť dobre vyhovuje pod-

Tabuľka 2

<i>t</i>	CIL-I			CIL-II		
	% odštiepeného organického Cl	$K_1 \cdot 10^{+2}$	$K_2 \cdot 10^{+4}$	% odštiepeného organického Cl	$K_1 \cdot 10^{+2}$	$K_2 \cdot 10^{+4}$
10 min.	9,30	8,7	35,1	15,37	13,2	45,7
20 min.	9,90	4,8	19,4	16,44	7,7	25,8
30 min.	10,80	3,2	12,9	—	—	—
35 min.	—	—	—	16,60	5,2	17,7
1 hod.	11,30	2,0	8,2	17,55	3,0	10,2
4 hod.	—	—	—	18,95	0,98	3,3
5 hod.	13,30	0,59	2,4	—	—	—
7 hod.	13,60	0,45	1,7	—	—	—
9 hod.	14,15	0,40	1,6	19,70	0,52	1,7
11 hod.	14,80	0,44	1,6	—	—	—
15 hod.	15,05	0,31	1,3	—	—	—
16 hod.	—	—	—	20,15	0,34	1,2
21 hod.	15,93	0,43	2,5	—	—	—
24 hod.	—	—	—	20,45	0,26	0,9
32 hod.	—	—	—	20,75	0,24	1,4

mienkam monomolekulovej reakcie počas prvých 30—60 minút (pozri prácu [1], tab. 3*, tab. 4, graf 2). Na druhej strane po dlhodobom pôsobení NaOH (7—9 hod.), priebehom ktorého sa reaktívnejšie druhy chlóru odštiepia a zostane iba málo reaktívny chlór, odštiepovanie sa opäť do určitej miery „ustáli“, ako to vidieť z tab. 2. Chlór, ktorý sa z chlórhlgnínu neodštiepi ani 20—30 hod. varom s NaOH, možno označiť ako aromaticky viazaný.

Na základe spomínaných úvah možno navrhnúť tento analytický postup slúžiaci na orientačné rozlíšenie jednotlivých druhov chlóru prítomných v chlórovanom ligníne:

1. Anorganicky viazaný chlór:

0,2 g jemne rozpráškovaného CIL sa suspenduje v 100 ml destilovanej vody teplej 20—22 °C. Po 5 min. miešani sa pridajú 1—2 kvapky kyseliny sírovej zriedenej 1 : 5 a zmes sa potenciometricky titruje 0,1 N-AgNO₃. Množstvo zisteného Cl možno považovať za anorganicky viazaný chlór.

2. Alifaticky viazaný chlór:

a) veľmi reaktívny: 0,2 g CIL sa suspenduje v 20 ml vody a 1 hod. sa zahrieva v 100 ml banke pod spätným chladičom vo vriacom vodnom kúpeli. Suspenzia sa približne každých 10 min. premiešava krúživým pohybom banky. Po ochladení na obyčajnú teplotu sa k zmesi pridajú 1—2 kvapky kyseliny sírovej (1 : 5) a potenciometricky sa titruje 0,1 N-AgNO₃. Zistené množstvo Cl po odčítaní anorganického Cl udáva veľmi reaktívny alifaticky viazaný chlór;

*Poznámka: Hodnoty v tab. 3 v práci [1] sú omylom uvedené rádovo 10 násobne vyššie.

Tabuľka 3

Číslo	Druh CIL	Anor- gani- cký Cl %	Alifatický Cl %			Aro- matic- ky via- zaný Cl %	Celko- vý or- gani- cký Cl%
			velmi reak- tívny	stred- ne reak- tívny	málo reak- tívny		
1	CIL-I chlórovaný vo vode	1,87	3,12	8,78	4,78	3,85	20,53
2	CIL-II chlórovaný vo vode	2,80	7,45	9,95	3,80	4,10	28,10
3	CIL 1 dialyzovaný	0,14	0,44	14,62	4,10	2,55	21,72
4	CIL 1 nedialyzovaný	3,23	5,18	16,79	3,40	2,00	30,60
5	CIL 2 dialyzovaný	0,55	0,61	10,24	5,75	3,75	20,93
6	CIL 2 nedialyzovaný	1,00	3,47	10,38	4,75	3,40	23,00
7	CIL 3 chlórovaný v metanole	0,85	3,18	18,77	1,90	6,53	30,38
8	CIL 4 chlórovaný v CCl_4	1,21	0,65	4,54	2,20	4,01	11,40
9	CIL chlórovaný vo vode 1 hod.	0,18	0,17	1,39	1,04	0,86	3,46
10	CIL chlórovaný vo vode 2 hod.	0,18	0,52	1,50	2,57	2,36	6,95
11	CIL chlórovaný vo vode 6 hod.	0,85	2,71	11,75	2,95	2,18	18,75
12	CIL chlórovaný NaOCl [5]	1,69	0,39	1,44	0,43	0,80	2,92
13	Cl-lignínsulfónová kyselina	0,35	7,65	15,20	2,70	1,6	27,5
14	sulfátový Cl-lignín chlórovaný vo vode 4 hod.	1,64	5,79	15,71	1,01	0,43	23,0
15	sulfátový Cl-lignín chlórovaný vo vode 8 hod.	0,52	6,72	17,26	3,16	0,76	27,90
16	sulfátový Cl-lignín chlórovaný v metanole 6 hod.	0,14	1,23	21,81	4,02	3,40	30,46

b) stredne reaktívny: 0,2 g látky sa v 100 ml banke so spätným chladičom rozpustí v 20 ml 10 % NaOH neobsahujúceho chlór a 1 hod. sa za občasného miešania zahrieva vo vriacom vodnom kúpeli. Po ochladení sa zmes mierne okyslí zriedenou kyselinou sírovou a potenciometricky sa titruje 0,1 N-AgNO₃. Zistené množstvo Cl po odčítaní Cl odštiepeného varom s vodou udáva stredne reaktívny chlór viazaný alifaticky;

c) málo reaktívny: 0,2 g látky sa spracuje ako v prípade b), ale reakčná doba je až 20 hod. Množstvo chlóru po odčítaní chlóru odštiepeného 1 hod. varom s 10 % NaOH sa označuje ako málo reaktívny alifatický chlór.

3. Aromaticky viazaný chlór:

Od celkového množstva chlóru zisteného ľubovoľnou metódou sa odčíta chlór odštiepený 20 hod. varom s 10 % NaOH.

Je zrejmé, že týmto spôsobom sa nezískajú výsledky presné v analytickom slova zmysle, ale iba porovnávacie hodnoty, ktoré však stačia na to, aby sa mohol utvoriť určitý presnejší obraz o celkovom zložení a vlastnostiach chlóru v rozličných preparátoch CIL.

Podľa tohto postupu sa stanovil obsah chlóru v lignínových preparátoch rozličným spôsobom. Výsledky sú uvedené v tab. 3. Preparáty označené ako CIL-I a CIL-II sú ligníny, na ktorých sa skúšala kinetika odštiepovania (tu sú však výsledky prepočítané na sušinu), CIL 1, 2, 3, 4 sú preparáty, z ktorých sa urobili podrobnejšie rozborý [5]. Pri CIL 1 a CIL 2 sa uvádzajú jednak hodnoty z pôvodných preparátov, jednak z preparátov čistených elektrodialýzou [5]. V 9.—11. riadku sú hodnoty chlórovaných ASL odoberaných z reakčnej zmesi v rozličných časových intervaloch, resp. nachlórovaných na rôzny chloračný stupeň. V 12. riadku je chlór-lignín chlórovaný chlórnanom sodným [3] v alkalickom prostredí. V ďalších riadkoch sú údaje o chlórovanej kyseline lignínsulfónovej a o sulfátovom ligníne.

Z uvádzaných údajov napr. vidieť, že množstvo veľmi reaktívneho chlóru v ASL závisí predovšetkým od dĺžky chlorácie, resp. že tento labilný chlór sa viaže najmä ku koncu chlorácie. Na druhej strane závisí jeho množstvo aj od spôsobu spracovania chlórovaného preparátu. Dlhým státním vo vode, najmä za zvýšenej teploty (ako je to napr. pri dialýze), labilný chlór sa zväčša odštiepi. Stredne reaktívny chlór sa tak isto viaže prevažne až ku koncu chlorácie, avšak vo väčšom množstve ako labilný chlór. Obzvlášť nápadné je veľké množstvo tohto chlóru pri CIL chlórovanom v bezvodom metanole suchým chlóróm. Málo reaktívny alifatický chlór a aromatický chlór sa viažu na lignín rovnomerne počas celej chlorácie. Množstvo aromaticky viazaného chlóru sa ustáli na hodnote priemerne 2—4 %. Zaujímavý je pomerne vysoký obsah tohto chlóru v ASL, ktorý bol chlórovaný v bezvodých podmienkach, a naopak nízky obsah v kyselinách lignínsulfónových.

Ďakujem prof. inž. dr. J. Hostomskému za pozornosť, ktorú venoval tejto práci, ako aj za mnohé cenné a podnetné pripomienky.

Súhrn

Študovala sa kinetika odštiepovania chlóru z chlórovaného AS-lignínu lúhom sodným. Podobne ako v prípade reakčno-kinetických štúdií odštiepovania chlóru z chlórovaných lignínov vodou, resp. vodnými roztokmi uhličitanu sodného [1] aj v tomto prípade sa potvrdzuje, že v chlórovaných preparátoch lignínov je popri aromaticky viazanom chlóre značná časť viazaná na alifatický reťazec lignínových stavebných jednotiek. Tak isto sa týmto štúdiom

podporuje domnienka, že chlór prítomný v alifatickom reťazci je viazaný aspoň trojakým spôsobom, a to ako veľmi reaktívny (labilný), stredne reaktívny a málo reaktívny.

Uvádza sa pracovný postup na orientačné stanovenie týchto druhov chlóru, ako aj výsledky dosiahnuté spomínanou metódou pri preparátoch AS-lignínu, kyseliny lignínsulfónovej a sulfátového lignínu, chlórovaných rozličným spôsobom.

ХАРАКТЕРИСТИКА ХЛОРА В ХЛОРЛИГНИНАХ (II)

ЯН ПОЛЧИН

Исследовательский институт целлюлозовой промышленности в Братиславе

Выводы

В работе приводится изучение кинетики отщепления хлора из хлорированного AS-лигнина действием едкого натрия. Подобно тому, как в реакционно-кинетическом исследовании, отщепление хлора из хлорированных лигнинов водою или же водными растворами углекислого натрия [1], подтверждается и в этом случае, что в хлорированных препаратах лигнинов кроме ароматически связанного хлора значительная часть связана на алифатическую цепь лигниновых составных частиц. Этим же изучением подтверждается взгляд, что хлор, присутствующий в алифатической цепи, связан по меньшей мере трояким способом а то как очень реактивный, как среднее реактивный и мало реактивный.

Приводится ход работы для ориентировочного определения этих видов хлора а также и результаты, полученные при применении этого метода у препаратов AS-лигнинов, у лигнинсульфоновой кислоты и у сульфатowego лигнина, хлорированных различным способом.

Поступило в редакцию 5. 1. 1956 г.

CHARAKTERISTIK DES CHLORS IN CHLORLIGNINEN (II)

JÁN POLČIN

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Es wird das Studium der Kinetik der Chlorabspaltung aus chloriertem AS-Lignin durch Natronlauge angeführt. Ähnlich wie aus den reaktionskinetischen Studien der Chlorabspaltung aus chlorierten Ligninen mittels Wasser bzw. wässrigen Natriumcarbonatlösungen [1] hervorgeht, wird auch in diesem Fall die Tatsache bestätigt, dass in chlorierten Ligninpräparaten ausser aromatisch gebundenem Chlor ein beträchtlicher Teil des Chlors an die aliphatische Kette der Ligninbaueinheiten gebunden ist. Ebenso wird durch dieses Studium die Vermutung unterstützt, dass das in der aliphatischen Kette anwesende Chlor in wenigstens dreifacher Weise gebunden ist, u. zw. als sehr reaktives, als mittelmässig reaktives und als gering aktives Chlor.

Es wird ein Arbeitsverfahren zur orientierenden Bestimmung dieser Chlorarten angegeben, ebenso werden auch die Ergebnisse angeführt, die durch diese Methode bei verschiedenen Arten chlorierter AS-Ligninpräparate, bei Ligninsulfosäure und Sulfatlignin erzielt wurden.

In die Redaktion eingelangt den 5. 1. 1956

LITERATÚRA

1. Polčín J., Chem. zvesti 10, 450 (1956). — 2. Polčín J., Chem. zvesti 9, 254 (1955). — 3. Polčín J., Chem. zvesti 8, 227 (1954). — 4. Polčín J., *Sborník výzkumných prací z oboru celulosy a papíru I*, VÚPC, VÚPP, Praha—Bratislava 1956, 217. — 5. Polčín J., Dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1954.

Došlo do redakcie 5. 1. 1956