

NOVÁ METÓDA KVANTITATÍVNEHO STANOVENIA LIGNÍNU

K. KÜRSCHNER, T. SCHWEIZPACHEROVÁ

Slovenská akadémia vied, pracovisko Drevársky výskumný ústav v Bratislave

Všetky postupy pri analytickom stanovení drevných súčiastok (celulózy, hemicelulóz, lignínu) sú konvenčné. Predstavujú výsledky kompromisu, ktorý bol potrebný, aby drevná složka, ktorá sa má určiť, bola podľa možnosti úplne a neporušene izolovaná.

Analytické čísla získané týmto kompromisom len približne zodpovedajú skutočným hodnotám a nesmie nás udивovať, že sa vždy hľadajú nové zlepšené metódy ako náhrada za doterajšie málo exaktné metódy.

Pri *stanovení celulózy* v zdrevnatených membránach nastalo práve dnes určité ustálenie. V SSSR [7], ako aj v Nemecku [2] stanovuje sa celulóza prevažne podľa postupu Kürschner—Hofferovho. V anglosaských krajinách na prvom mieste stojí stanovenie podľa Cross—Bevana a stanovenie podľa Kürschner—Hoffera je len na druhom mieste.

Zatiaľ čo pri stanovení celulózy bola doteraz daná možnosť porovnávať buničinu izolovanú z dreva s prirodzenou neporušenou celulózu (bavlnou), pri *stanovení lignínu* je to nemožné, lebo voľný lignín sa v prírode nikde nevyškytuje a lignín izolovaný podľa najrôznejších skúseností prešiel bezprostredne hlbokosiahajúcimi zmenami. Analytické stanovenie lignínu je doteraz oveľa neistejšie ako stanovenie celulózy.

Odhladnuc od výlučne vedeckých záujmov, v praxi sú známe mnohé prípady, kde je s úrne, ba žiadúce presné a rýchle určenie lignínu.

Na porovnávanúce určenie jedného a toho istého druhu dreva za rôznych rastových podmienok (vek, miesto rastu, výživa atď.), na skúšku kolísania v chemickom složení rozličných dielov kmeňa, ako aj na dôkaz chemického rozlišovania rozličných druhov dreva sú žiadúce presné čísla.

Ak chceme skúmať zmeny, ktoré vznikajú v dreve pri vysokom tlaku a teplote, jedným z najdôležitejších predpokladov pre zistenie doteraz prebehnuvších chemických premien je presné stanovenie lignínu a celulózy vo východiskovej látke a v konečnom produkte. Práve tak sú tieto analytické stanovenia podstatne dôležité napr. pri výskume pôsobenia vysokotlakovej pary na rôzne druhy dreva. Presné stanovenia obsahu celulózy a lignínu v rôznych druhoch dreva sú ďalej potrebné na zistenie chemických rozdielov pri „ta-

hovem dreve“ a „tlakovom dreve“ v porovnaní s normálnym drevom. Azda sa ani nevyskytujú nijaké hlbokosiahajúce zmeny drevín, pri ktorých by tieto analýzy nemaly podstatnú dôležitosť (napadnutie hubami, chemické narušenie atď.).

Nesmieme sa diviť, keď vždy znova sa vytvárajú nové „zlepšené“ postupy stanovenia lignínu. Vyhladku na úspech má doteraz iba metóda, ktorá spočíva na exaktne prebiehajúcej, ľahko kontrolovateľnej chemickej reakcii. G. R. Gustafsson vo svojej práci o najnovšom postavení analytického výskumu dreva [3] ako jeden z takýchto postupov menuje metódu K. Kürschnera a K. Wittenbergera [4], ktorá sa zaraďuje medzi štyri najdôležitejšie metódy stanovenia lignínu v dreve. Zakladá sa na presnej adícii brómu na *dvojitú väzbu* lignínu.

V rozličných chemických reakciách drev nie je však vylúčené zmiznutie dvojitej väzby, spôsobené adíciou reakcie schopných látok. V takom prípade musí zavedený postup určenia zlyhať.

Nie je vhodné zaoberať sa na tomto mieste kritikou mnohých spôsobov kvantitatívneho určenia lignínu, pretože sa v príslušnej literatúre za posledné desaťročia vyskytly viaceré také výskumy.

Pomery pri zisťovaní *étermetoxylov* lignínov sú iné ako pri dvojitých väzbách lignínov. Prítomnosť étericky viazaného metylu je pre každý lignín taká charakteristická, že derivát lignínu bez metoxylovej skupiny nemôžeme nazvať lignínom. Celkom určite je teda tento étericky viazaný metyl neodlučiteľným poznávacím znakom „lignínu“.

Stanovenie lignínu pomocou obsahu metoxyly má aj preto dôležitý význam, lebo je nezávislé od prítomnosti flobatanínov, flobafénov, proteínu a kutínu, ktoré znemožňujú stanovenie lignínu oxydatívnym, ako aj hydrolytickým postupom. Tak sa môže obsah lignínu zistiť v listoch a v ihličkách stromov atď., kde, ako je známe, väčšina určovacích metód zlyhá.

Keďže máme možnosť vykonať hydrolytické odštiepenie metoxylovej skupiny z dreva fyzikálne a chemicky úplne nedotknutého, pre analytické stanovenie lignínu je ľahostajné, aký podiel rastlého lignínu má stabilne aromatickú a labilne uhlOHydrátovú povahu. V oboch prípadoch je étericky viazaný metyl odštiepený vo forme metylalkoholu. Tento spôsob stanovenia lignínu preto nezávisí od ťažko riešiteľnej otázky aromatického podielu rastlého lignínu.

Zmeny kostry lignínu, spôsobené odštiepením vody, kondenzáciou alebo iným slučovaním pri *izolovaní lignínu*, možno do značnej miery poznať zisťovaním étericky viazaných metylových skupín okrem iných poznávacích znakov.

Ako vidieť, obsah OCH_3 — alebo lignínu — vykazuje rozdiel v morfológickych rozličných podieloch dreva; mení sa vekom, ročným obdobím (skoré

a neskoré drevo). Často obsah metoxyly jedného jediného druhu dreva vykazuje väčšie rozdiely, ako je rozdiel medzi rozličnými druhmi dreva.

S hľadiska prísne vedeckého mal by sa pre bezchybnú charakteristiku stupňa zdrevnatenia zisťovať výlučne étericky viazaný metyl, pretože obvyklé metódy stanovenia lignínu sú všetkým iným, len nie vedecky podloženými metódami. Avšak je sotva možné, aby určenie lignínu, hoci aj pochybného rázu, prehľadne spracované v tisícich uverejneniach, odrazu sme ponechali bokom. Musíme preto ešte aj dnes obsah OCH_3 prepočítať na „lignín“.

Ak vypočítame obsah lignínu drieb a pod. pomocou nájdených metoxylov, prideme k vyšším lignínovým hodnotám, ako budú hodnoty dosiahnuté pri hydrolyticko-gravimetrickom stanovení lignínu. Vypočítané hodnoty lignínu u ihličnatých drieb sú o 3,8%—8,4% vyššie ako gravimetrické výťažky.

Toto súvisí s tým, že čiastka celkového metoxyly nie je viazaná na lignín, ale na uhľohydráty dreva, pričom sa vyskytujú esterové a éterové väzby. Okrem toho je pri izolovaní lignínu známe, že aj čiastka lignínového metoxyly sa sama odštiepi a tak sa stratí.

Z metoxyly viazaného na uhľohydráty *estermetoxyl* polyurónových kyselín a pektínových látok je ľahko odštiepiteľný po predbežnom spracovaní dreva zriedeným NaOH [5]. Ale aj ťažko odlučiteľný *étermetoxyl* sa nachádza v polysacharidoch dreva [6]. Pretože tieto étericky metoxylované polysacharidy dreva, ako to dokázal Kürschner, úzko súvisia s lignínom, hranica medzi lignínom a nelignínom je ťažko dokázateľná.

Pokiaľ ide o množstvo nelignínových metoxylov, rozchádzajú sa teda náhľady bádateľov práve tak ako pri všetkých ostatných lignínových otázkach.

Podľa N. I. Nikitina [7] je 10—15% metoxylov v dreve viazaných na polyuronidové kyseliny, na xylán a pektín esterovou väzbou, a preto sú ľahko odštiepiteľné. V. M. Nikitin [8] predpokladá, že 10—20% celkového množstva metoxylov je v dreve viazaných na uhľohydráty.

F. E. Brauns [9] zdôrazňuje, že metoxyl dreva, keby bol viazaný iba na lignín, musel by prepozičovať lignínu 28% obsahu metoxyly. Namiesto toho však obsah OCH_3 v ihličnatých drevinách je 14,8%, v listnatých drevinách 20,5%. Pri miernej hydrolyze tvrdých drieb nachádzajú sa v hydrolyzáte čiastočne metylované cukry neznámeho druhu. Zdá sa, že asi 10% metoxylov tvrdých drevin je viazaných na uhľohydráty. Obsahy metoxylov v listnatých drevinách podľa J. Wiesnera [10] sú 4,48% (orech) až 6,30% (javor). Obsah metoxylov v ihličnatých drevinách je medzi 4,10% (červený smrek) až 5,34% (smrek).

Všeobecný názor je, že u ihličnatých drevin nájdená hodnota OCH_3 musí sa násobiť 5-6, aby sa dosiahol obsah lignínu, prislúchajúci ihličnatým drevinám; analogickým spôsobom u listnatých drevin treba násobiť 4.

Percentuálny obsah metoxyly u najdôležitejších zástupcov ihličnatých a listnatých drevín udáva tab. 1.

Tabuľka 1

	podľa N. I. Nikitina	podľa V. M. Nikitina	podľa C. G. Schwal- beho	podľa Benedikt- Bambergera	priemer
smrek			4,86	5,31	5,08
buk	5,37—6,51	6,28—6,44 beľ jadro	6,09	5,34	5,93

Stanovenie lignínu podľa obsahu metoxyly nie je nové a už S. Zeisel [11] ho opísal. Neskoršie ho zlepšil S. Zeisel a M. J. Stritar [12]. R. Benedikt a M. Bamberger [13] ako prví použili túto metódu na rastlinné vlákna.

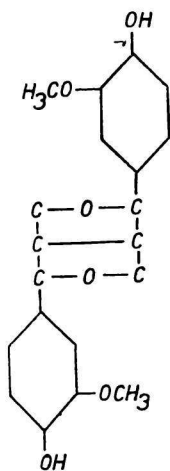
Alkylová skupina viazaná na kyslík pôsobením vriacej jodovodíkovej kyseliny (57%-nej, šp.v.1,7) odštiepuje kvantitatívne alkyljodid, ktorý sa v prúde kyseliny uhličitej prevedie do predlohy a stanoví sa gravimetricky pomocou alkoholického AgNO_3 .

Tento postup patrí bezpochyby k najelegantnejším určovacím metódam v organickej chémii. Aparatúra a metóda S. Zeisela bola priebehom rokov mnohokrát pozmenená.

Na tomto základe F. Pregl [14] vypracoval gravimetrický mikropostup, zatiaľ čo F. Vieböck a C. Brecher [15] udali veľmi presné jodometrické stanovenie alkyljodidov. K. Kürschner a K. Wittenberger [16] rozvinuli pomocou tejto poslednej metódy semimikropostup. Ďalšie zmeny pôvodnej Zeiselovej metódy uvádza C. Dorée [17].

Postup S. Zeisela vykazuje medziiným aj podstatné nevýhody, pretože odštiepenie étericky viazaných metylov v prirodzených látkach a fenoloch blízkyh lignínu niekedy prebehne nepravidelne alebo len čiastočne sa podarí. Napr. koniferín v dôsledku nenasýtenej bočnej reťaze koniferylalkoholu odštiepuje podľa Zeiselovej metódy okrem pravidelného CH_3J proti všetkým očakávaniam aj $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Etoxylované látky pyrokatechínového radu, stojaceho blízko lignínu, ako aj floriglucínového radu, hoci navzájom majú súhlasné výsledky, pri stanovení podľa Zeisela vykazujú o 6% alkoxyly menej, ako zodpovedá teoretickému množstvu [18].

Aj deriváty pinorezinolu (závalovej živice borovice [19]) a larcirezinolu (závalovej živice červeného smreka) vykazujú



stále príliš nízke hodnoty metoxyly, hoci výsledky medzi sebou dobre súhlasia [20]. Takéto nepravidelnosti vykazuje ešte mnoho iných derivátov fenolov [21]. Tieto ťažkosti sa síce energickým pôsobením kyseliny jodovodíkovej môžu často odstrániť, predsa však zvýšenie pokusnej doby a koncentrácie kyseliny má prirodzene svoje hranice. Aj za najprísnejších podmienok odštiepujú určité metylované fenoly, ako napr. kyselina tetrametylelagová, svoj metoxyl iba neúplne. Tak dáva štrnásťhodinové varenie kyseliny tetrametylelagovej s koncentrovanou kyselinou jodovodíkovou (šp. v. 1,96) hodnoty o 2% nižšie.

Je známe, že pod vplyvom kyseliny jodovodíkovej ľahko nastáva zoživičnenie povrchu skúmaných lignínových derivátov, ktoré čiastočne prekáža vnikaniu kyseliny jodovodíkovej do vnútra látky a tým znemožní dokonalú premenu. Toto možno aj objasniť, že práve metoxylované fenoly, stojace blízko aromatickému lignínovému podielu, často sú tak odolné voči pôsobeniu kyseliny jodovodíkovej na odštiepenie metoxyly.

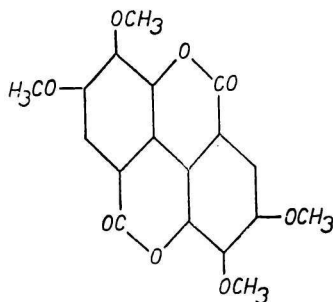
Medziiným Zeiselova metóda vyžaduje zvláštny aparát, ďalej bombu s kyselinou uhličitou, nákladnú kyselinu jodovodíkovú, červený fosfor, zatiaľ čo jednoduchší mikropostup podľa Zeisela často stroskotá na nedostatku mikrováhy.

Preto sa už oddávna hľadal ľahký, lacný, jednoduchý a ľahko reprodukovateľný postup na odštiepenie metoxylov z drevín, lignínov a ich derivátov, humínov atď., práve tak ako pri iných príbuzných slúčeninách, ako aj postup na analytické určenie množstva odštiepeného metoxyly vo forme ľahko zisťiteľnej slúčeniny.

Už r. 1939 sme dokázali, že étericky viazaná metylskupina dá sa ľahko odštiepiť pomocou 72%-nej kyseliny sírovej ako metylalkohol. Tento metylalkohol kvantitatívne stanoviť skúšali aj s inej strany, pravda, bez výsledku. W. Ender [22] referoval o postupe, pri ktorom sa odštiepený metylalkohol prevedie na metylnitrit a tento sa určí titračne. Ako dokázal K. Kürschner [23], nevedol však tento pokus k upotrebitelným výsledkom. Aj K. Storch potvrdil tieto Kürschnerove výskumy.

Považovali sme za správne metylalkohol, odštiepený pomocou kyseliny sírovej, oxydovať a týmto spôsobom ho analyticky zistiť. Toto však nie je jednoduché. Pri skúmaní drevín odštiepujú sa za spracovania s kyselinou sírovou prípadne ešte iné prchavé látky (formaldehyd, furál, kyselina mravčia, kyselina octová atď.).

Niekoľko málo v literatúre opísaných analytických určení metylalkoholu pomocou oxydácie na formaldehyd alebo až na kyselinu mravčiu nemožno



použit. Tieto oxydačné procesy neprebiehajú kvantitatívne (najmä pri nepatrných koncentráciách), ale vedú k smesiám chemicky nezmeneného metylalkoholu s oboma oxydačnými stupňami, ako sme niekoľkokrát stanovili [24].

Iná možnosť stanoviť metylalkohol je v jeho oxydácii na kyselinu uhličitú, pričom sa analyticky určí množstvo použitého oxydačného prostriedku. Táto metóda vyžaduje, pravda, predchádzajúce starostlivé izolovanie metylalkoholu.

Na prevedenie izolovaného metylalkoholu na kyselinu uhličitú prichádzajú do úvahy ako oxydačné prostriedky manganistan v kyslom alebo zásaditom roztoku a dvojhromán v kyslom roztoku. Najlepšie výsledky sme dosiahli so zásaditým manganistanom.

Už pred niekoľkými desaťročiami uverejnili A. G. Norman a D. R. Nanji [25] podobný postup na oxydáciu malého množstva metylalkoholu pomocou alkalického manganistanu. V tomto prípade však ide o čistý metylalkohol ako skúmanú látku.

Namiesto pôvodne použitej 72%-nej kyseliny sírovej (b.v.ca 157°C) dali sme neskoršie prednosť 82%-nej H_2SO_4 (b.v.asi 201°C), ktorá sama pri tvrdošijných látkach, ako je napr. kyselina vanilová, počas krátkeho varenia vynúti odštiepenie metylovej skupiny. Je sotva mysliteľné, že látky obsahujúce metoxyl mohli by tomuto činidlu odporovať, pretože udaná operácia v jadre predstavuje začínajúcu kjeldahlizáciu.

Tým sa, pravda, nehovorí, že sa naša metóda dá bezprostredne a všeobecne používať na určenie metoxyly v ľubovoľných slúčeninách. Pre tento účel treba vopred preskúšať všetky jednotlivé skupiny slúčenín, ktoré prichádzajú do úvahy.

Zistili sme napr., že anizol $\langle \text{—} \rangle - OCH_3$ dáva podľa nášho obvyklého postupu neuspokojujúce výsledky. Chová sa totiž ako uhľovodík a veľmi silne vzdoruje štiepeniu benzénového jadra.

Pre ďalekosiahle odbúravanie organických slúčenín sa nemusíme viac obávať odštiepenia aldehydov z drevín. Ostatne ich neprítomnosť sme experimentálne overili. Aby sme prípadne vzniknutý metylsulfát zmydelnili, dáva sa do predlohy NaOH (podľa návrhu K. Storch), ktorý súčasne zachytí unikajúcu kyselinu mravčiu a octovú.

Určitý čas sme odštiepenie metylalkoholu robili v zatavenej sklénnej rúrke pomocou kyseliny sírovej rôznej koncentrácie. Na tento účel sme použili obyčajnú skúmavku, ktorá sa zataví a vytiahne do špičky a potom sa zahrieva vo vnútri zabezpečenej železnej rúry, ktorá sa postaví do železného cylindra, naplneného pieskom. Teplota môže pritom stúpať až do 230°C, bez toho že by zatavená skúmavka explodovala.

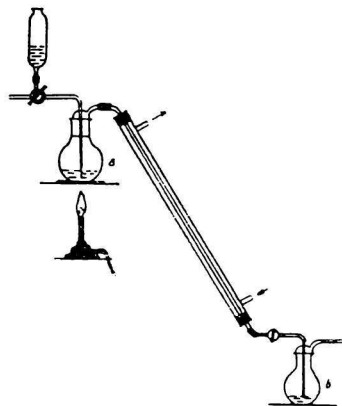
Časom sa zistilo, že takéto zostrenie pôsobenia kyseliny sírovej je zbytočné; k tomu ešte doba pokusu sa predlžuje nežiadúcim spôsobom, pretože rozohriatie a schladenie Cariovej rúrky si vyžiadalo značný čas. Po mnohých zmenách vo výskumnom usporiadaní ako najjednoduchšie sa osvedčilo zostavenie podľa vyobrazenia.

Odštiepenie metylalkoholu sa robí v 300 ml zábrusovej banke (a), ktorá je zábrusom alebo kúskom gumovej rúrky zapojená na strmo klesajúci chladič; v poslednom prípade musíme dávať pozor na to, aby sa sklo dotýkalo skla.

Chladič si zostrojíme sami tak, že cez vonkajšiu plášť chladiča prevedieme sklenú rúrku o vnútornom priemere 4 mm, čo chladenie a vyplakovanie podstatne zľahčuje. Horný a dolný koniec sklenej rúrky zahneme podľa potreby. S dolným koncom chladiča je spojená 100 ml banka (b), medzi ktorou a chladičom sa nachádza kohútik. Do rúrky, ktorá vedie k vonkajšej atmosfére, vložíme voľný kusok vaty. Do nádoby (a) siaha až na dno kapilára, ktorá je trojcestným kohútikom spojená alebo so vzduchom, alebo môže byť spojená s vyššie položenou zásobnou nádobou na vodu. Najjednoduchšie je, keď banka (a) i predloha (b) sú spojené zábrusom s chladičom.

Postup práce je takýto. Do predlohy (b) sa naleje 5 ml vody, načo sa banka (b) zapojí na chladič. Do zábrusovej banky (a) sa naváži 0,1000 g dreveného materiálu. Pri teste s vysokým obsahom metoxyly, ako napr. vanilín, kyselina vanilová atď., stačí navážka 0,0250 g. Na navážku sa naleje 10 ml 82%-nej kyseliny sírovej.

Nato sa banka (a) zapojí do aparatury, pričom sa odporúča mierne natriecť zábrus tukom; trojcestný kohútik sa postaví tak, aby sprostredkoval spojenie banky (a) s vonkajším vzduchom. Aj kohútik vedený od chladiča k banke (b) sa otvorí. Konečne sa banka (a) stojaca na azbestovej drótenej sieťke zahrieva plným plameňom tak dlho, kým obsah začne vriieť, čo trvá asi 5 min. Nato sa nastaví taký malý plameň, že kyselina sírová práve vrije. *Obsah necháme vriieť presne 1 min.* Počas varenia sa obsah banky (a) farbí čierno. Plameň sa teraz odstaví, kohútik vedúci k predlohe (b) sa zatvorí, pretože inak (vzniknutím vákuu) je nebezpečenstvo spätného nasatia tekutiny z predlohy (b) do banky (a). Po necelej 1 min. môže sa kohútik znova otvoriť. Necháme asi 3 min. chladiť a potom zodpovedajúcim postavením trojcestného kohútika vsávame do banky (a) (predchádzajúcim varením ešte čiastočne evakuovanej) 10 ml destilovanej vody. Pretože voda z kapiláry priteká len po kvapkách, reakcia



s kyselinou sírovou v banke prebieha dost pokojne. Potom možno znova začať zahrievať. Varíme tak dlho, kým tekutina silno prebubláva. Po odparení všetkej vody sa hladina rýchlo upokojí, načo sa objaví Leidenfrostov fenomén. Celková doba varu je asi 20 min.; týmto je prvá destilácia, ktorá trvá dovedna pol hodiny, skončená.

Nato sa spojenie medzi bankou (a) a chladičom zruší, chladič sa asi 5 ml destilovanej vody vypláčne a obsah predlohy (b) sa kvantitatívne vráti do medzitým vyčistenej nádoby (a). Potom sa pridáva 5 granúl NaOH a 1 kvapka metyloranže. Do predlohy (b) sa znova pridá 5 ml destilovanej vody. Nato sa destilačný prístroj opäť spojí a trojcestný kohútik umožní spojenie s vonkajším vzduchom.

Druhá destilácia sa robí tak, že sa preženie $\frac{3}{4}$ celkovej tekutiny, čo si vyžiada 20—30 min. Konečne sa aparátúra medzi chladičom a bankou (a) rozpojí, prepláčne sa asi 5 ml destilovanej vody a celý destilát sa kvantitatívne prevedie do 100 ml odmernej banky a titruje sa.

Na určenie odštiepeného metylalkoholu sú potrebné roztoky (tab. 2), ktoré pre prehľadnosť označujeme začiatočnými písmenami abecedy.

Je veľmi dôležité, aby pripravené roztoky na ich ustálenie stály najmenej 24—48 hodín pred použitím.

Tabuľka 2

slúčenina	g v litri H ₂ O	názov
KMnO ₄	9,75*	„a“
KMnO ₄	1,58 $\left(= \frac{n}{20} \right)$	„b“
NaOH	150	„c“
(COOH) ₂	20	„d“
H ₂ SO ₄	525	„e“

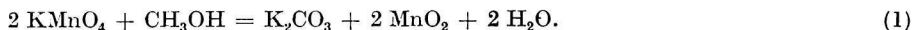
* 9,75 g KMnO₄ sa vodou doplní do 1 litra.

Uvedené roztoky sa pripravujú vo väčšej zásobe a pri titracii sa pridávajú nie pomocou pipety, ale pomocou 25 ml byriet v predpísanom poradí. Presne 50 ml získaného destilátu (obsahujúceho asi 2,5 mg CH₃OH) pripusteného z byrety premieša sa v titračnej banke s 25 ml roztoku „a“ a s 10 ml roztoku „c“. Nato sa presne 3 min. povarí pod spätným chladičom a hneď sa pridá 25 ml roztoku „d“ a 10 ml roztoku „e“.

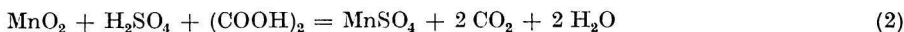
Dokonale odfarbená číra tekutina sa stitruje až do prvého úplne ružového sfarbenia roztokom „b“. Rovnakým spôsobom sa urobí slepá skúška, pričom sa namiesto roztoku metylalkoholu berie destilovaná voda. Pri výpočte odpo-

čítame spotrebu manganistanu pri slepej skúške od bežného pokusu. Výpočet obsahu metoxyly robíme na základe tejto úvahy.

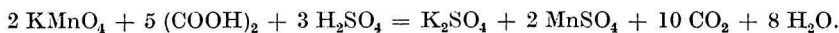
Oxydácia metylalkoholu v alkalickom prostredí prebieha podľa rovnice:



Nadbytok KMnO_4 rozkladáme v kyslom prostredí:



a nadbytok použitej kyseliny šťaveľovej titrujeme späť KMnO_4 podľa známej rovnice:



1 KMnO_4 oxyduje podľa rovnice (1) $\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{2} = 16 \text{ g CH}_3\text{OH}$

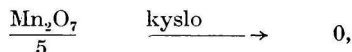
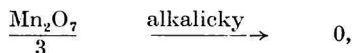
1000 ml $\frac{n}{1} \text{ KMnO}_4 = \left(\frac{\text{KMnO}_4}{3} \right)$ oxyduje $\frac{16}{3} \text{ g} = 5,33 \text{ g CH}_3\text{OH}$

1 ml $\frac{n}{1} \text{ KMnO}_4$ oxyduje 5,33 mg CH_3OH

1 ml $\frac{n}{20} \text{ KMnO}_4$ oxyduje teda 0,267 mg CH_3OH .

Rozdiel medzi ml $\frac{n}{20} \text{ KMnO}_4$ pri pravom a slepom pokuse zodpovedá spotrebe manganistanu na uvedenú alkalickú oxydáciu metylalkoholu.

Pretože oxydačná schopnosť $\frac{n}{20} \text{ KMnO}_4$ je tá istá v zásaditom aj v kyslom prostredí:



spotrebu manganistanu môžeme všeobecne vyjadriť v ml $\frac{n}{20} \text{ KMnO}_4$. Výpočet obsahu metoxyly prebieha podľa vzorca:

$$\% \text{CH}_3\text{OH} = \frac{\text{ml } \frac{n}{20} \text{ KMnO}_4 \cdot 53,33}{\text{navážka (v mg)}}.$$

Aby sme sa presvedčili o upotrebitelnosti predloženej metódy, spracovali sa vopred ako testy vanilín a stabilná, ťažko rozrušiteľná kyselina vanilová.

Použitý vanilín aj napriek vákuovej sublimácii obsahoval ešte 0,5-1% cudzích fenolov, kým kyselina vanilová, pochádzajúca zo známej továrne Schuchardt-Görlitz, bola chemicky dokonale čistá. Výsledky našich skúšok udáva tab. 3.

Tabuľka 3. Vanilín* (teoretický obsah: 21,05% CH₃OH)

č.	navážka v mg	spotreba ml $\frac{n}{20}$ KMnO ₄	% CH ₃ OH
1	25,4	9,87	20,72
2	25,3	9,95	20,97
3	25,2	9,95	21,05
4	25,2	9,80	20,74
5	25,1	10,05	21,35
6	25,1	9,81	20,84
7	25,1	9,81	20,84
8	25,0	9,85	21,02

* Bod topenia chemicky čistého vanilínu je 81—82° C. Bod topenia nášho preparátu je 78—79° C.

Tabuľka 4. Kyselina vanilová (teoretický obsah: 19,04% CH₃OH)

č.	navážka v mg	spotreba ml $\frac{n}{20}$ KMnO ₄	% CH ₃ OH
1	25,3	9,10	19,18
2	25,6	9,10	18,96
3	25,7	9,10	18,88
4	25,2	9,00	19,05
5	25,7	9,20	19,09
6	25,2	9,90	18,84
7	25,2	8,90	18,84

Ak berieme do úvahy, že obsah OCH₃ nášho vanilínu je niečo pod teoreticky dosiahnuteľným (20,84% odštiepiteľného metylalkoholu), priemer uvedených výsledkov (20,93%) dáva dokonalú shodu.

Tabuľka 5

slúčenina	navážka v mg	spotreba ml $\frac{n}{20}$ KMnO ₄	nájdené % OCH ₃	teoretická hodnota % OCH ₃
2,4-dinitrofenyl- hydrazón vanilínu	50,1	9,22	9,81	9,64
	50,3	9,15	9,70	9,64
Isoeugenol	21,2	7,79	19,60	19,51
Eugenol	26,6	9,80	19,65	19,51
Guajakol*	11,9	5,80	25,99	25,81
	14,4	7,00	25,92	25,81

* Doba varu 2 min.

Stredná hodnota čísel nájdených pre kyselinu vanilovú je pri 18,98% odštiepiteľného metylalkoholu; súhlasí teda úplne s teoretickou hodnotou 19,04% odštiepiteľného metylalkoholu v analytických medziach chýb.

Skúšali sme ďalej ešte rad slúčenín, príbuzných svojím složením aromatickým slúčeninám izolovaného lignínu, a dostali sme podľa očakávania hodnoty blízke teoretickej hodnote odštiepeného metylalkoholu. Výsledky uvádza tab. 5.

Hodnoty odštiepiteľného metylalkoholu pre najdôležitejších zástupcov ihličnatých a listnatých drevín, totiž pre smrek a buk, boli blízko čísel priemeru, ako vidieť z tab. 6.

Tabuľka 6

drevo	navážka v mg	spotreba $\frac{n}{20}$ ml KMnO ₄	% CH ₃ OH	priemer v literatúre uvedených hodnôt % OCH ₃
smrek	100,1	10,8	5,75	5,08
	100,4	10,8	5,74	5,08
	100,1	10,8	5,75	5,08
buk	100,5	12,8	6,79	5,93
	100,5	12,7	6,74	5,93
	100,0	12,7	6,77	5,93

Z hodnôt predposledného radu tabuľky treba odpočítať 10% na estericky viazaný metyl, takže priemer metylalkoholu, odštiepiteľného z étericky viazaného metylu, je u smreka 5,16% CH₃OH.

Pre buk sme dostali v priemere 6,76% celkového odštiepiteľného CH₃OH, čo zodpovedá 6,08% étericky viazaného metylu.

Značne nižšia bola priemerná hodnota dosiahnutého percenta odštiepiteľného metylalkoholu z bukovej kôry, ktorá dosiahla len 3,73%.

Keďže náš postup s uvedenými testami známeho obsahu OCH₃ viedol k takým priaznivým výsledkom, porovnanie so Zeiselovou metódou sa ukázalo zbytočné, a preto nebolo uskutočnené.

Súhrn

Uviedli sme nový postup určenia lignínu v zdrevnatených tkanivách. Metóda sa zakladá na tom, že odštiepujeme jediná pre lignín charakteristickú skupinu, totiž metoxylovú, ktorá pôsobením 82%-nej kyseliny sírovej pri 200° C sa vyskytuje vo forme metylalkoholu.

Tento metylalkohol sa zásaditou destiláciou zbavuje iných prípadne sa vyskytujúcich látok (aldehydov, kyselín). Potom sa metylalkohol okysličuje

zahrievaním s nadbytkom zásaditého manganistanu na kyselinu uhličítú. Nadbytok okysličovadla potom určujeme titračne. Rovnobežne s týmto sa robí slepý pokus, ktorého výsledky sa odpočítajú od výsledkov hlavného pokusu.

Z obsahu použitého okysličovadla na jednej strane a z presnej znalosti rovnice priebehu okysličovania na druhej strane môžeme vypočítať množstvo odštiepeného metylalkoholu. Z metoxylového čísla možno vypočítať obsah lignínu násobením pomerným číslom, ktoré u ihličnatých drevín je 5,5, u listnatých 4.

Postup je rýchly, nenákladný, presný a umožňuje určiť lignín pri najrôznejších premenách drevín. Pritom tento proces nemá nedostatky väčšiny doterajších spôsobov, pretože tu nejde o konvenčnú metódu, ale o postup vedecky podložený.

Novú metódu možno použiť na určenie lignínu vo všetkých zdrevnatených látkach a dá sa tiež uskutočniť aj všade tam, kde doterajšie oxydatívne a hydrolytické spôsoby stanovenia lignínu zlyhaly (listy, ihlice, humus, kôra atď.).

НОВЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ЛИГНИНА

К. КЮРШНЕР, Т. ШВЕЙЦПАХЕРОВА

Словацкая Академия Наук, лаборатория Института дерева, Братислава

Выводы

Приводится новый метод определения лигнина в одеревяневых тканях. Метод основан на том, что отщепляется единственная группа характеристическая для лигнина, именно метоксильная группа, которая действием 82-процентной серной кислоты при 200° получается в виде метилового спирта.

Этот метиловый спирт щелочной перегонкой лишается других, случайно встречающихся веществ (альдегидов, кислот). После того метиловый спирт окисляют при нагревании с избытком щелочного перманганата и получается угольная кислота. Избыток окислителя после этого определяется титрационным путем. Параллельно с этим производится слепой опыт, результаты которого вычитаются из результатов главного опыта.

По содержанию применяемого окислителя с одной стороны, и по точному значению уравнения хода окисления с другой стороны, можно вычислить содержание лигнина умножением на фактор пропорциональности, который у хвойных деревьев — 5,5, у лиственных — 4.

Описанный способ скор, не дорог, точен, и делает возможным определение лигнина при самых разнообразных превращениях древесных материалов. Пritom этот процесс лишен недостатков большинства существующих способов, так как здесь не имеет место конвенционный метод, а научно обоснованный способ.

Новый метод можно применять для определения лигнина во всех одеревяневых веществах и можно его осуществлять там, где существующие окислительные и гидролитические методы определения лигнина оказались ненадежными (листья, хвоя, гумус, кора и др.).

Получено в редакции 18-го февраля 1953 г.

EINE NEUE METHODE ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON LIGNIN

K. KÜRSCHNER, T. SCHWEIZPACHEROVÁ

*Slowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für Holzforschung
in Bratislava*

Zusammenfassung

Es wird über ein neues Verfahren zur Ligninbestimmung in verholzten Geweben berichtet. Das Verfahren beruht auf der Abspaltung der einzigen für Lignin kennzeichnenden Gruppe, nämlich des Methoxyls, durch Einwirkung 82%-iger Schwefelsäure bei 200° C.

Der Methylalkohol wird durch alkalische Destillation von anderen eventuell anwesenden Stoffen (Aldehyden, Säuren) befreit. Dann wird der Methylalkohol durch Erwärmen mit einem Überschuss basischen Permanganats zu Kohlensäure oxydiert. Der Überschuss des Oxydationsmittels wird dann durch Titration festgestellt. Gleichlaufend wird eine blinde Probe durchgeführt, deren Ergebnis von dem des Hauptversuchs abgezogen werden muss.

Aus dem Verbrauch des angewandten Oxydationsmittels einerseits und der Gleichung des Oxydationsverlaufs andererseits, kann die Menge abgespaltenen Methylalkohols berechnet werden. Aus der erhaltenen Methoxylzahl kann der Ligningehalt durch Multiplikation mit einem Koeffizienten ermittelt werden, der bei Nadelhölzern 5,5, bei Laubhölzern 4 beträgt.

Das Verfahren ist schnell, billig, genau und ermöglicht die Bestimmung von Lignin bei den verschiedensten Umsetzungen von Hölzern. Dabei entfallen die Mängel des Grossteils der bisherigen Methoden, da es sich hier nicht um eine konventionelle Arbeitsweise, sondern um ein wissenschaftlich begründetes Verfahren handelt.

Die neue Methode kann zur Ligninbestimmung in allen verholzten Stoffen verwendet werden und kann auch überall dort in Anwendung kommen, wo die bisherigen oxydativen und hydrolytischen Verfahren der Ligninbestimmung versagen (Blätter, Nadeln, Humus, Rinde usw.).

In die Redaktion eingelangt den 18. II. 1953

LITERATÚRA

1. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva-Leningrad 1951, 268, 350, 363, 380.
Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i cellulozy*, Moskva-Leningrad 1951, 183—184.
Šarkov V. I., *Gidroliznoje proizvodstvo*, Moskva 1945, 70—73.
Niektoré práce P. P. Šorygina v organickej chémii, Praha 1952, 47.
Komarov P., *Bumažnaja promyšlenost* 11, č. 10, 16 (1932).
2. Sieber R., *Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Cellulose- und Papierindustrie*, Berlin 1943, 122, 124, 126, 127, 360.
3. Gustafsson G. R., *Paperi ja Pu B* 32, 45, 145, 177 (1950).
4. Kürschner K., Wittenberger K., *Papierfabrikant* 37, 285, 297, 311 (1939).
5. Fellenberg T., *Mitt. auf dem Gebiet der Lebensmittelunt. und Hygiene*, Schweiz. Gesundheitsamt 7, 59 (1916). Požri aj R. Sieber, *Zellstoff und Papier I*, 223 (1921).
6. Schmidt E. a spolupracovníci, *Cellulosechemie* 13, 129 (1932).
7. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva-Leningrad 1951, 336.
8. Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i cellulozy*, Moskva-Leningrad 1951, 85.
9. Brauns F. E., *The Proven Chemistry of Lignin*, Tappi Monograph Series, New York 1948, 113.
10. Wiesner J., *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches*, Leipzig 1918, 344.
11. Zeisel S., *Monatshefte* 6, 989 (1885); 7, 406 (1886).
12. Zeisel S., *Stritar M. J.*, *Ber.* 35, 1252 (1902).
13. Benedikt R., *Bamberger M.*, *Monatshefte* 11, 260 (1890).
14. Pregl F., *Quantitative organische Mikroanalyse*, Wien 1949, 215.
15. Vieböck F., *Brecher C.*, *Ber.* 63, 3207 (1930).
16. Kürschner K., Wittenberger K., *Papierfabrikant* 37, 165 (1939).
17. Dorée C., *Les Méthodes de la Chimie de la Cellulose*, Paris 1949, 419.

18. Pfoh A., Monatshefte 18, 478 (1897); Moldauer D., Monatshefte 17, 466, 470 (1896); Pollak J., Monatshefte 18, 745 (1897); Herzig J. a spolupracovníci, Monatshefte 21, 445, 872 (1900); 29, 684 (1908); Weidel H., Pollak J., Monatshefte 18, 369—370, 375, 378 (1900).
19. Bamberger M., Monatshefte 15, 115 (1894).
20. Bamberger M., Landsiedl A., Monatshefte 18, 504 (1897).
21. Kürschner K., Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoffabrikation 31, 7 (1934).
22. Ender W., Z. angew. 47, 227, 257 (1934); Storch K., Z. angew. 48, 513 (1935).
23. Kürschner K., Papierfabrikant 37, 165 (1937).
24. Kürschner K., Schindler F., Cellulosechemie 18, 15 (1940).
25. Norman A. G., Nanji D. R., J. Soc. Chem. Ind. 45, 337 (1926).

Došlo do redakcie 18. II. 1953