

1. Kürschner K., *Chemie dreva (Technologia dreva II)*, Bratislava 1952, 326.
2. Kerk I., Bayley I. W., Arnold I., *Arboretum* 15, 327 (1934).
3. Hägglund E., Klingstedt F., *Cellulosechem.* 9, 77 (1928).
4. O'Dwyer M. H., *Cellulosechem.* 17, 501 (1923).
5. Pikler A., Jambrich M., Bajzová A., *K otázke izolácie hemicelulóz*, *Chem. Zvesti* 1, (1955).

Došlo do redakcie 2. VII. 1954

O HALOGENÁCII LIGNÍNU*

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Bádanie v oblasti halogenácie lignínu je veľmi zaujímavým odvetvím chémie lignínu a pravdepodobne z toho dôvodu bolo mu venovaných pomerne veľa prác. Nemožno však ani zďaleka povedať, že by tematika halogenácie lignínu bola úplne vyčerpaná. Ba naopak niektorí bádatelia sú názoru, že práce o halogenácii nedoniesli všetko to, čo sa od nich očakávalo [1, 2]. Preto treba ešte viac zvýšiť úsilie o zaplnenie a odstránenie medzier, ktoré tu ešte sú, a to tým viac, že štúdium halogenácie lignínu neslúži jedine teórii, ale má svoj bezprostredný odraz v praxi. Napríklad pri bielení buničiny ide v podstate o halogenáciu, resp. chloráciu lignínu. Tak isto sa zdá, že halogenáciou možno zvýšiť zužitkovanie lignínu ako priemyslového odpadu.

Vo svojom referáte v krátkosti spomeniem doterajšie výsledky v oblasti fluorácie, chlorácie, bromácie a jodácie lignínu, ktoré doplním vlastnými poznatkami, získanými pri práci s „alkalisulfitolignínom“ (označovaným skratkou AS-lignín) a s niektorými inými druhmi lignínu, a konečne spomeniem možnosti praktického využitia chlórovaného AS-lignínu.

Fluorácia lignínu

Ako sa oznamuje v poslednej a dosiaľ najpodrobnejšej monografii o ligníne [3], o fluorácii lignínu niet v literatúre zmienok. Jedinou zlúčeninou fluóru, ktorá sa doteraz použila v súvislosti s lignínom, je bezvodý fluorovodík, slúžiaci na izoláciu, resp. rýchle stanovenie lignínu v dreve [4, 5, 6].

My sme sa pokúsili nafluórovať lignín nepriamo, a to cez chlórovaný lignín pripravený z AS-lignínu. Je totiž známe, že alifaticky viazaný chlór [7], ba

* Prednesené na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

v niektorých prípadoch aj aromaticky viazaný chlór [8] možno nahradiť fluórom pri zahriatí s fluoridmi rozličných kovov a za prítomnosti vhodných katalyzátorov. Za týmto účelom sme zahrievali (od 80 °C do 160 °C) chlоровaný lignín, rozpustený, resp. suspendovaný v etylalkohole, toluéne, xyléne, prípadne v chloride antimoničnom za prítomnosti NaF, KF, AgF a konečne SbF₃ [9]. Hoci časť chlóru je v ligníne viazaná pomerne labilne, výmena za fluór išla iba do malého stupňa. Napríklad ligníny obsahujúce 18—20% chlóru, viazali maximálne do 2% fluóru. Je zaujímavé, že pri zahriatí na vyššie teploty (150—160 °C) nastalo síce odštiepenie časti chlóru (5—7%), ale fluór sa naviazal iba v nepatrných množstvách (pod 1%), pričom nastala kondenzácia lignínovej molekuly, ako možno usúdiť zo zníženej rozpustnosti produktu [9].

Zatiaľ sme v oblasti fluorácie vykonali iba tieto práce. Sú však ešte aj iné možnosti prípravy fluórových derivátov. Napríklad bolo by možné použiť diazóniumbórfuoridový postup, ktorý sa často vyskytuje pri príprave aromatických fluórových zlúčenín [10], a to tým skôr, že možno pripraviť amínované ligníny, ktoré sa môžu do určitej miery tak isto diazotovať [9]. Ťažkosti by však boli pri izolovaní čistého produktu, pretože niet preň vhodného rozpúšťadla. Konečne posledným a pravdepodobne najvýhodnejším spôsobom by bola fluorácia elementárnym fluórom zriedeným dusíkom.

Chlоровanie a brómovanie lignínu

Lignín sa chová približne rovnako voči chlóru i brómu. Je síce pravda, že brómovanie lignínu prebieha do určitej miery ťažšie, čo je však úplne prirodzené, pretože bróm má všeobecne menšiu afinitu voči organickým látkam než chlór. (To konečne vyplýva už aj z jeho postavenia v Mendelejevovej periodickej tabuľke.) Keďže bróm a chlór sú z halogénov najprístupnejšie, bolo v oblasti halogenácie lignínu najviac prác vykonaných s bromáciou a predovšetkým s chloráciou, ktoré majú aj najväčší praktický význam.

Prvé práce v tejto oblasti sa robili na protoligníne, t. j. priamo na rastlinných materiáloch a vyvinuli sa z nich metódy na stanovenie množstva lignínu, resp. celulózy v lignifikovaných rastlinných materiáloch. Najznámejšie z nich sú práce F. C. Crossa a E. J. Bevana [11, 12], E. Heusera a H. Casseusa [13], P. Waentiga a W. Gierischa [14] a i. Spoločné pre ne je zistenie, že kým so suchým drevom reaguje chlór, resp. bróm veľmi neochotne, vo vlhkom prostredí ide reakcia omnoho lepšie, pričom sa za konštantných podmienok naviaže viac-menej konštantné množstvo halogénu vzhľadom na prítomný lignín. Na tomto zistení založil Waentig [14] a Kürschner [15] stanovenie stupňa lignifikácie pomocou tzv. chlórového, resp. brómového čísla.

Z chlоровaných a brómovaných drier sa dá lignín ľahko vyextrahovať lúhmi, prípadne alkoholom. Túto vlastnosť sa snažili viacerí bádatelia využiť na nový spôsob izolácie celulózy z dreva. Najznámejšie sú práce H. Müllera [16],

Bergqvista [17] a viacerých sovietskych bádateľov, ako J. G. Chinčina a N. A. Rosenbergera [18], Grabovského a Truchova [19], E. P. Komarova [20], L. P. Žerebova [21] a i. Vains [22] a Pomilio [23] zaviedli tento proces aj do prevádzky.

Popri prácach s protolignínom robila sa chlorácia a bromácia aj na rozličných izolovaných lignínoch, a to prevažne na ligníne soľnokyselinovom (Hägglund [24], Rassow a Zickmann [25], Sarkar [26], Harris [27], Freudenberg [28], Kratzl [29], Karetejev [30] a i.) Podľa reakčných podmienok získali sa ligníny obsahujúce až nad 30% chlóru a brómu, pričom ak halogenácia prebiehala vo vodnom prostredí, súčasne nastával pokles metoxylov, kým v alkoholovom prostredí naopak obsah metoxylov značne stúpol. Spoločnou vlastnosťou získaných produktov bolo, že sú rozpustné v lúhoch a v alkoholoch.

Medzi jednotlivými bádateľmi ešte niet úplnej zhody v tom, aký je mechanizmus chlorácie a bromácie. Niektorí tvrdia, že tu prebieha adícia, iní opierajú sa o tvorbu halogenovodíka priebehom reakcie, predpokladajú substitúciu sprevádzanú oxydáciou. Určité objasnenie v tejto otázke podali Lautsch a Piazzolo [31], ktorí z brómovaného cuoxamového lignínu získali miernou oxydáciou 6-brómvanilín, čo poukazuje na to, že aspoň časť halogénu reaguje substitučne a vstupuje do benzénového jadra lignínovej molekuly v ortopolohe k bočnému reťazcu.

Popri týchto teoretických prácach je aj niekoľko prác zameraných na praktické využitie lignínu. Napríklad Hilpert [32] navrhoval chlórovanú lignínsulfónovú kyselinu ako trieslivo a dezinfekčný prostriedok. Aj Ahlström [33] pracoval s chlórovanou lignínsulfónovou kyselinou, ktorú po odštípení nadbytočného chlóru odporúča použiť ako trieslivo. Katzen a spol. [34] esterifikovali chlórľignín, získaný z chlórovaného dreva, anhydridom kyseliny ftalovej, pričom získali plastické látky, ktoré odporúčajú použiť do lakov atď.

Pri našich prácach sme vychádzali z AS-lignínu, pripraveného podľa spôsobu R. Boríška [35] tlakovým zohriatím sulfitového výluhu s 2—3% amoniaku pri teplotách nad 150 °C a nasledujúcim okyslením reakčnej zmesi.

Ako reakčné prostredie pri chlorácii sa používala voda, resp. kyselina soľná, metanol a tetrachlórmetán, pri bromácii kyselina soľná a chloroform [9].

Pri chlorácii AS-lignínu vo vodnom prostredí (spočiatku sa reakcie nechali prebiehať v koncentrovanej kyseline soľnej, aby sa z prírastku na váhe reakčnej zmesi mohlo zistiť množstvo chlóru v reakčnej zmesi) sa do dobre premiešanej suspenzie AS-lignínu zavádzal rovnakou rýchlosťou prúd plynného chlóru. Keď sa v reakčnej zmesi rozpustilo dostatočné množstvo chlóru, reakcia sa rozbehla a teplota začala náhle stúpať, až dosiahla maximum asi 60 °C. Lignín v tomto štádiu obsahoval asi 10—14% chlóru. Ak sa chlorácia za tých istých podmienok robila ďalej ešte tú istú dobu ako dosiaľ, zvýšil sa obsah chlóru na 18—20%. Ďalším zavádzaním chlóru sa získali preparáty až s 25% chlóru. Súčasne klesol obsah metoxylov z 9% v pôvodnom AS-ligníne na 2—3%. Keď sa zavádzal chlór pri určitej konštantne udržovanej teplote, a to 20 °C, chlorácia sa spomalila, pri 50 °C išla

podobne ako pri voľnom priebehu a pri 100—120 °C sa opäť spomalila, čo sa dá vysvetliť tým, že pri týchto teplotách sa chlór v reakčnej zmesi prakticky už nerozpúšťa.

Chloráciu sme robili aj v tme a za prítomnosti ultrafialového svetla. V priebehu reakcie nebadali sme však podstatné rozdiely.

Všeobecne možno povedať, že chlorácia AS-lignínu vo vodnom prostredí ide najlepšie medzi 25—60 °C, pričom rýchlosť chlorácie a chloračný stupeň závisí od chloračného zariadenia (miešanie reakčnej zmesi, rýchlosť prúdenia chlóru, jeho rozptýlenie v reakčnej zmesi a pod.). Pokiaľ ide o množstvo chlóru spotrebovaného pri chlorácii AS-L, na 1 kg AS-lignínu sa potrebuje asi 1 kg chlóru, z ktorého približne 25% sa viaže na lignín ako organický chlór, kým zo zvyšku vzniká chlorovodík. Aj z týchto údajov vidieť, že asi 50% chlóru sa zúčastňuje vedľajších reakcií, predovšetkým oxydácie.

AS-lignín chlоровaný v metylalkoholovom prostredí dosahoval množstvo chlóru až 30%. Inak za konštantných podmienok, v teplotnom rozmedzí 20—60 °C, získavali sa reakčné produkty s rovnakým obsahom chlóru. Ani prítomnosť jódu ako katalyzátora neovplyvňovala rýchlosť reakcie.

Zaujímavé je zistenie, že kým za absolútne bezvodých podmienok, t. j. ak sa použil úplne suchý lignín, suchý chlór a bezvodý metylalkohol, získané produkty mali podstatne zvýšený obsah metoxylov (z 9% v pôvodnom AS-ligníne stúpol obsah metoxylov na 14,7%, resp. po prepočítaní na bezchlórový lignín na 20,7%), za prítomnosti celkom malého množstva vody (3—4%) obsah metoxylov bol podstatne nižší (5,80%, po prepočítaní na bezchlórový produkt 6,76%). Na množstve naviazaného chlóru prítomnosť vody nemala taký vplyv.

V tetrachlórmetánovom prostredí bol priebeh chlorácie AS-lignínu nápadne pomalší než vo vodnom alebo v metylalkoholovom prostredí. Napríklad kým vo vodnom prostredí za inak konštantných podmienok sa na AS-lignín priebehom 8 hodín naviazalo do 22% chlóru a v metylalkoholovom prostredí do 27%, v tetrachlórmetánovom prostredí sa za 6 hodín naviazalo iba 7,3%. Ak sa doba chlorácie predĺžila na 12 hodín a reakčná zmes sa nechala ešte 90 hodín stáť nad chlórovou atmosférou, obsah chlóru stúpol iba na 10,45%. Hoci sa dodržovalo bezvodé prostredie, klesol obsah metoxylov z 9% na 6,64%. Nízky obsah chlóru v ASL, chlоровanom v CCl_4 , je v protiklade s pozorovaním O. Kressa a E. H. Voigtmana [44], ktorí získali takto preparáty až s 30% Cl.

Z uvedených údajov vyplýva, že odštiepovanie metoxylov prebieha vo vodnom, ako aj v metylalkoholovom a tetrachlórmetánovom prostredí, teda za vylúčenia oxydačných podmienok, pričom v metylalkoholovom prostredí prebieha súčasne metylácia, a to pravdepodobne v bočnom reťazci. V prípade, že je v metylalkoholovom prostredí aj voda, umožní sa chlóru, aby uplatnil svoj oxydačný vplyv. Nastane oxydačné odbúranie bočného reťazca, čím sa znemožní vstup metylových skupín do lignínovej molekuly. Tento názor bol podoprený aj zistením, že ak sa AS-lignín chlорuje v silne alkalickom prostredí chlórnanom sodným, nebaďat úbytok metoxylov, hoci sa organická látka oxydovala (vznik CO_2 v reakčnej zmesi [36]).

Pri brómovaní AS-lignínu v prostredí kyseliny soľnej sa na AS-lignín naviazalo do 35% brómu, čo je 0,67 brómového atómu na 100 g AS-lignínu. V chloroformovom prostredí sa na lignín naviazalo do 40% brómu, čo je 0,82 brómových atómov na 100 g AS-lignínu. Ak to porovnáme s chloráciou, pri ktorej sa naviazalo priemerne 20—25% chlóru, resp. 0,70—0,94 chlórových atómov na 100 g lignínu, vidíme, že chlór sa viaže na lignín ľahšie než bróm.

Ako v prostredí kyseliny soľnej, tak aj v chloroformovom prostredí klesol obsah metoxylov, ato z pôvodných 9% na 3,13% v prostredí kyseliny soľnej a na 5% v chloroformo-

vom prostredí (prepočítané na produkt neobsahujúci bróm). Toto opäť podporuje prv spomínaný názor, že časť metoxylových skupín sa odštiepuje z lignínu pôsobením chlórú a brómu neoxidačným spôsobom.

Jódovanie lignínu

O jódovaní lignínov máme omnoho menej správ než o ich chlórovaní a brómovaní. Ako prví zaoberali sa jódovaním protolignínu Cross a Bevan [12], ktorí zistili, že lignifikované materiály podľa reakčných podmienok viažu z 0,1 N roztoku jódu a jodidu draselného až 13,9% jódu. Podľa Paulyho [37] alkalické acetátové ligníny z rozličných drev viažu z roztoku jódu a jodidu draselného až do 40% jódu. Waedekind a Garre [38] tvrdia, že soľnokyselinový lignín viaže až 57,68% jódu. Treba však zdôrazniť, že všetci uvedení autori stanovovali množstvo vyreagovaného jódu nepriamo, t. j. z úbytku voľného jódu v reakčnej zmesi, kým sám jódovaný lignín neizolovali a neanalyzovali.

Veľmi zaujímavý spôsob jodácie vykonal sovietsky bádateľ Odincov [39] na protolignínoch v rozličných drevách, na ktoré pôsobil octanom ortuťnatým, čím ich previedol na lignínmerkuriacetáty. Tieto pôsobením jódu dávali príslušné jódové deriváty. Takto Odincov dokázal, že protolignín musí vo svojej molekule obsahovať benzénové jadrá, pretože uvedeným spôsobom reagujú aromatické zlúčeniny. Tým istým spôsobom pripravil Freudenberg [40, 41] jódované ligníny z cuoxamového smrekového lignínu, z ktorých neskoršie Lautsch a Piazzolo [31] získali oxydáciou 5-jódvaniín.

Pri našich prácach sme opäť vychádzali prevažne z AS-lignínu [9]. V prvej fáze pokusov sa pracovalo v prostredí NaOH, potom v prostredí neutrálnom a kyslom. V týchto posledných dvoch prípadoch sa viazalo veľmi málo jódu (pod 1%). Substitúciu nemožno za týchto podmienok očakávať, pretože vznikajúci jodovodík by vyvolával spätnú reakciu. Možno by bola však adícia na dvojité väzby. Keďže sa jód na lignín nenaviazal alebo sa naviazal len veľmi málo, ešte neznámená, že nemá dvojité väzby, pretože nenasýtené fenypropánové zlúčeniny, ako napr. koniferylalkohol, tak isto neochotne adujú jód [37]. Napriek tomu, že sa v izolovaných lignínoch po reakcii s jódom našlo málo jódu, v priebehu reakcie ubudlo z reakčnej zmesi na 1 g AS-lignínu až 0,19—0,66 g jódu, ktorý sa pravdepodobne viaže adsorpčne.

V alkalickom prostredí prebieha jodácia AS-lignínu už lepšie. Napríklad pri pôsobení 3 mólov NaOH a 2 mólov jódu na 100 g lignínu sa získal produkt s 13% jódu. Popri jodácii prebieha tu do značnej miery aj oxydácia. Napríklad v uvedenom prípade podľa výpočtu vyreagovalo so 100 g AS-lignínu do 20 g kyslíka. Zvyšovaním alkality a teploty oxydácia stúpa. Stupeň jodácie závisí od alkality, ale teplota nemá naň pozoruhodnejší vplyv [9].

Iný zaujímavý spôsob chlorácie sa robil za použitia JCl podľa podmienok Wijsovej metódy na stanovenie dvojitych väzieb [42]. Tak pre AS-lignín vychádza jódové číslo 52,1 až 70, pre etanolignín 84,5, pre sulfátový lignín 103,8 a pod. Keď sa však produkty z reakčnej zmesi izolovali a analyzovali na prítomnosť organicky viazaného jódu, zistilo sa, že množstvo viazaného jódu je podstatne nižšie, a to pri AS-ligníne 12,5% a pri sulfáto-

vom ligníne 5,45%, hoci podľa uvedených jódových čísel by to mali byť hodnoty asi 20% pre AS-lignín a 32% pre sulfátový lignín (za predpokladu, že pri reakcii sa na 1 gram-ekvivalent jódu viaže ešte 1 gramekvivalent chlóru).

Tieto zistenia sú dôležité z toho dôvodu, že v literatúre sa uvádzajú rozličné údaje o tzv. jódlignínoch, v ktorých obsah jódu sa stanovil nepriamo, t. j. z úbytku jódu v reakčnej zmesi, bez toho, že by sa produkty izolovali [37, 38, 43]. Z toho dôvodu vychádzajú aj vysoké údaje (až nad 50% jódu), ktoré však, ako z uvedených príkladov vidieť, nie sú správne, pretože sa tu jód neviazal jedine na lignín, ale reaguje aj iným spôsobom (oxydácia, absorpcia a pod. [9]).

Ako sme už spomenuli, lignínsulfónovú kyselinu možno chlórovať aj priamo v sulfitových výluhoch, resp. vo výpalkoch. Popri chlórovaní nastáva tu do určitej miery odštiepovanie sulfónových skupín a po čase, keď sa v reakčnej zmesi nahromadí väčšie množstvo chlorovodíka, ktorý tu pôsobí ako vysolovadlo, vylúči sa z roztoku chlórovaný produkt. Pri filtrovaní a vypieraní sa ho však opäť značná časť rozpustí. Priama príprava chlórovaných lignínsulfónových kyselín má teda určité nevýhody, a to predovšetkým tie, že ak chceme uvedené kyseliny izolovať z roztoku, musíme robiť chloráciu do značného stupňa, aj keď sa nám pri premývaní značná časť látky stratí. Naproti tomu ak vychádzame z AS-lignínu, resp. zo sulfitových výluhov a ich výpalkov, ktoré pred chloráciou vystavíme tlakovému zahrievaniu s 2—3% amoniaku, môžeme chloráciu uskutočňovať do ľubovoľného stupňa, pretože za týchto podmienok sa v dôsledku zníženia pH látka vylúči už čoskoro po začatí chlorácie. Takto nielenže sa zníži spotreba chlóru, ale možno pripraviť aj produkty s nižším obsahom chlóru, ktoré v niektorých prípadoch majú pre praktické použitie väčší význam ako produkty vyššie nachlórované.

Pokiaľ ide o vlastné použitie chlórovaného AS-lignínu, javia sa tu možnosti použiť ho ako prísadu do prostriedkov na ochranu rastlín, ako prísadu do plastických látok, ako prípravok na absorpciu ultrafialového žiarenia, po určitej úprave ako trieslivo pri vyčisťovaní usní, prípadne možno z neho ďalšími chemickými reakciami pripraviť nové deriváty lignínu s výhodnejšími vlastnosťami a pod.

Súhrn

V krátkosti sa uvádzajú doterajšie výsledky v oblasti fluorácie, chlorácie, bromácie a jodácie lignínov, doplnené vlastnými poznatkami, získanými pri halogenácii alkalisulfitolignínu (AS-lignínu), prípadne iných druhov lignínu.

Pri fluorácii bol urobený pokus naviazať fluór na lignín nepriamo, a to cez chlórované deriváty. Pracovalo sa za rozličných podmienok, ale všeobecne výmena prebiehala iba v malej miere. Spomínajú sa iné možnosti fluorácie.

Chlórovanie a brómovanie lignínov prebieha pomerne dobre, a to priamym pôsobením chlóru, resp. brómu na lignín. Uvádzajú sa výsledky, dosiahnuté

pri práci s AS-lignínom za rozličných reakčných podmienok. Diskutuje sa o vedľajších reakciách (odštiepovanie metoxylov).

Na rozdiel od chlorácie a bromácie priama jodácia lignínov prebieha oveľa ťažšie. Uvádzajú sa výsledky, získané pri jodácii AS-lignínu, sulfátového lignínu a etanolového lignínu za rozličných reakčných podmienok. Upozorňuje sa na to, že v literatúre uvádzané výsledky o množstve jódu naviazaného na lignín sú často príliš vysoké. Ako sa zistilo, značná časť jódu sa tu neviaže chemicky, ale adsorpcne, resp. spotrebuje sa na vedľajšie reakcie.

V závere sa spomína možnosť použiť chlорованý AS-lignín napr. ako prísadu do plastických látok, ako prísadu do insekticídnych prostriedkov, ako látku absorbujúcu ultrafialové žiarenie, po určitej úprave ako trieslivo a pod.

О ГАЛОГЕНИЗАЦИИ ЛИГНИНА

ЯН ПОЛЬЧИН

Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

В работе коротко излагаются до сих пор известные результаты из области фторирования, хлорирования, бромидования и иодирования лигнинов и дополнены собственными данными, полученными при галогенизации щелочного сульфита магния (АС-лигнина) или же других сортов лигнина.

При фторировании был проведен опыт связать фтор с лигнином не прямым путём, а при помощи его хлорированных дериватов. Работа проводилась при разных условиях, но обмен вообще проходил только в малом масштабе. Припоминаются и другие возможности фторирования.

Хлорирование и бромидование лигнина проходит сравнительно хорошо а то прямым действием хлора или же брома на лигнин. Приводятся результаты полученные при работе с АС-лигнином при разных условиях реакции. Ведется дискуссия о побочных реакциях (отщепление метоксидов).

Прямое иодирование лигнина в отличии от хлорирования и бромидования проходит значительно труднее. Приводятся результаты, полученные при иодировании АС-лигнина, сульфатowego лигнина и этанолового лигнина при различных условиях реакции. Обращено внимание на то, что результаты приводимые в литературе о количестве нода, связанного на лигнин иногда бывает очень высоким. Как было доказано, значительная часть нода вязана не химически, а при помощи адсорбции или же израсходуется на второстепенные реакции.

Наконец припоминаются возможности употребления хлорированного АС-лигнина напр. как примеси к пластмассам, как примеси к инсектицидным веществам, как веществ абсорбирующих ультрафиолетовые лучи как дубильные вещества после определенной обработки и т. п.

ÜBER DIE HALOGENIERUNG VON LIGNIN

JÁN POLČIN

Forschungsinstitut für Zelluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Es werden zunächst in Kürze die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiete der Fluorierung, Chlorierung, Bromierung und Jodierung von Ligninen angeführt und diese Angaben ergänzt durch eigene Erkenntnisse, die bei der Halogenierung von Alkalisulfitolignin (AS-Lignin), gegebenenfalls von anderen Arten von Lignin, gewonnen wurden.

Bei der Fluorierung wurde ein Versuch vorgenommen, das Fluor an das Lignin auf indirektem Wege zu binden, nämlich über dessen Chlorderivate. Es wurde unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet, aber im allgemeinen verlief der Halogenaustausch nur in sehr untergeordnetem Masse. Es werden andere Möglichkeiten der Fluorierung erwähnt.

Die Chlorierung und Bromierung der Lignine ist verhältnismässig gut durchführbar, u. zw. durch direkte Einwirkung von Chlor resp. Brom auf das Lignin. Es werden die bei der Behandlung von AS-Lignin erreichten Ergebnisse unter verschiedenen Reaktionsbedingungen angeführt. Die sich dabei abspielenden Nebenreaktionen werden diskutiert (z. B. die Abspaltung von Methoxylgruppen).

Die direkte Jodierung von Ligninen verläuft zum Unterschiede von der Chlorierung oder Bromierung bedeutend schwieriger. Es werden die bei der Jodierung von AS-Lignin erzielten Ergebnisse angeführt, weiters bei der Jodierung des Sulfatlignins und Äthanolignins, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass sich in der Literatur Ergebnisse über die Menge des gebundenen Jods im Lignin verzeichnet finden, die viel zu hoch sind. Wie festgestellt wurde, befindet sich ein bedeutender Teil des Jods nur adsorptiv, aber nicht chemisch gebunden, resp. Jod wird auch für Nebenreaktionen verbraucht.

Zum Schluss wird die Möglichkeit erwähnt, chloriertes AS-Lignin z. B. als Zusatz in plastische Massen, weiters als Zusatz zu insektiziden Mitteln, als Stoff für die Absorption ultravioletter Strahlung oder nach bestimmter Behandlung als Gerbstoff oder sonst für andere Zwecke zu verwenden.

LITERATÚRA

1. Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i cellulozы*, Moskva—Leningrad 1951, 115.
2. Kürschner K., *Chemie dřeva*, Bratislava 1952, 385.
3. Brauns F. E., *Chemistry of Lignin*, New York 1952, 309.
4. Willstädter R., Zechmeister L., *Chem. Ber.* **46**, 2401 (1913).
5. Freudenberg K., Cadenbach G., *Z. angew. Chem.* **46**, 113 (1953).
6. Wiechert K., *Papierfabr.* **37**, 325, 339 (1939); *Cellulose chem.* **18**, 57 (1940); *Die Chemie* **56**, 333 (1943).
7. Schiemann G., *Die organischen Fluorverbindungen*, Dresden 1951, 10—22.
8. detto, str. 99—100.
9. Polčín J., *ašpirantská práca*, Bratislava 1954.
10. Schiemann G., *Die organischen Fluorverbindungen*, Dresden 1951, 100—103.
11. Cross F. C., Bevan E. J., *J. chem. Soc.* **38**, 666 (1880).

12. Cross F. C., Bevan E. J., Researches on Cellulose, vol. 1 (1895), vol. 2 (1903), vol. 3 (1912); ref. Brauns F. E., *Chemistry of Lignin*, New York 1952, 309; Cellulose 134 (1930).
13. Heuser E., Casseus H., *Papierfabr.* 30, 80 (1922).
14. Waentig P., Gierisch W., *Z. physiol. Chem.* 32, 173 (1919); *Z. angew. Chem.* 32, 173 (1919).
15. Kürschner K., *Zellstoffaser* 33, 1 (1936); Kürschner K., Wittenberger K., *Papierfabr.* 37, 285, 297, 311 (1939).
16. Müller H., *Die Pflanzenfaser* 27 (1925); *Papierfabr.* 32, 329—345 (1934).
17. Bergqvist R. S., *Papierfabr.*, 526, 593 (1928).
18. Chinčín J. G., Rosenberger N. A., *Vestnik Inst. Drevesiny*, č. 4 (1929); ref. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 554.
19. Grabovskij, Truchov, *Bumaž Prom.*, č. 11 (1930); ref. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 554.
20. Komarov F. P., *Bumaž. Prom.*, č. 5 (1933); ref. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 554.
21. Žerebov L. P., Kan G. A., Komarovskij V. N., *Bumaž. Prom.*, č. 7, 8 (1937); ref. Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 560.
22. Vains A. R., Fournier R., *Pulp Paper Mag. Can.* 22, 757, 772 (1924).
23. Pomilio V., *Chimie et industrie* 6, 267 (1921); 8, 41 (1922); *Wochenblatt Papierfabr.* 56, 1115 (1925).
24. Hägglund E., *Ark. Chem. Miner. Geol.* 7, č. 8, 18 (1918).
25. Rassow B., Zickmann P., *J. prakt. Chem.* (2), 123, 214 (1929).
26. Sarkar P. B., *J. indian chem. Soc.* 11, 777 (1934).
27. Harris E. E., Lofdahl L. J., *J. am. chem. Soc.* 63, 112 (1941).
28. Freudenberg K., Belz W., Niemann C., *Chem. Ber.* 62, 1554 (1929).
29. Kratzl K., Heck—Bleckmann Ch., Ostenberger K., *Monatsh. Chem.* 80, 271 (1949).
30. Karetejev A. V., *Ž. prikl. Chim.* 13, 751 (1940); *Chem. Zbl.* II. 2617 (1940).
31. Lautsch W., Piazzolo G., *Chem. Ber.* 73, 317 (1940).
32. Hilpert R. S., *Papierfabr.* 24, 145 (1926); *Hauptversamml. Ver. Zellst. Papier-Chem. Ingen.* 19, 25 (1941); Hägglund E., *Chemistry of Wood*, New York 1951, 226.
33. Ahlström A., *Nor. pat.* 74, 547 (1945).
34. Katzen R., Pearlstein J., Müller R., Othmer D., *Tappi* 33, 67 (1950); 33, 244 (1950).
35. Boríšek R., *Čs. pat. prihl.* 3589 (1948).
36. Polčín J., *Chem. Zvesti* 8, 227 (1954).
37. Pauly H., *Chem. Ber.* 67, 1177 (1934); 81, 392 (1948).
38. Waedekind E., Garre G., *Z. angew. Chem.* 41, 107 (1928).
39. Odincov P. M., *Lesochim. Prom.* 5, č. 10, 16 (1936); Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 294, 325.
40. Freudenberg K., Sohns F., Dürr W., Niemann Ch., *Cellulosechem.* 12, 263 (1931).
41. Freudenberg K., Müller F., *Chem. Ber.* 71, 2500 (1938).
42. Wijs J. J., *Chem. Ber.* 31, 750 (1898).
43. Mehta M., *Biochem. J.* 19, 958 (1925).
44. Kress O., Voigtmann E. H., *Paper Trade J.* 97, č. 7, 29 (1933).