

## O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (VII) O ROZKLADE VARNEJ KYSELINY PRI VYŠŠÍCH TEPLOTÁCH ZA SPOLUPÔSOBENIA KYSELINY MRAVČEJ

IVAN SLÁVIK

Oddelenie dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu  
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V predošlej časti našej práce sme sa zaoberali vzájomným pôsobením roztokov kyslíčnika siričitého a glukózy pri vyšších teplotách [5]. Ďalšou zložninou, ktorá je vždy prítomná pri sulfitovej várke a ktorá môže mať dalekosiahly vplyv na jej priebeh, je kyselina mravčia. Preto sme skúmali jej pôsobenie na roztoky kyslíčnika siričitého pri vysokých teplotách pod tlakom.

O kyseline mravčej je známe, že značne urýchľuje rozklad varnej kyseliny za vzniku tiosíranov a sama sa pri tom rozkladá na kyslíčnik uhľičitý [1, 2]. Väčšie množstvo kyseliny mravčej, ak je prítomné vo varnej kyseline už pred várkou, môže spôsobiť kondenzáciu lignínu v dreve, prípadne až čiernu várku [3]. Pri várke vzniká z drevnej suroviny vždy určité množstvo kyseliny mravčej, ktoré destiluje s vodnou parou pri odplyňovaní a môže sa v novopripravovanej varnej kyseline nahromadiť [4]. Mechanizmus škodlivého pôsobenia kyseliny mravčej na várku dosiaľ nie je dostatočne objasnený.

### Experimentálna časť

Roztoky kyslíčnika siričitého sme zahrievali v zatavených rúrkach o obsahu asi 40 ml vložení do autoklávu s vodou a vyhriatím autoklávu na pokusnú teplotu 150 °C. Pri tejto teplote sme držali várku 3 ½ hod. Po skončení zahrievania sme rúrky ochladili a obsah analyzovali tak, ako sme to opísali v práci [5].

Konzentráciu kyslíčnika siričitého sme volili v strednej výške, aby sme sa priblížili podmienkam várky v štádiu dovárania. Roztoky sme zahrievali jednak bez pridania zásady, jednak s pridaním sodného líhu ako zásady. Na porovnanie sme tak isto zahrievali aj roztoky neobsahujúce kyselinu mravčiu. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Zahrievané rúrky po ochladení vždy vykazovali značný pretlak, ak sa do kyseliny pridala kyselina mravčia, nie však bez takejto prísady. Vzniknutý plyn sme identifikovali ako kyslíčnik uhľičitý.

Kyselina mravčia vo všetkých prípadoch značne urýchlila rozklad kyseliny, pričom okrem veľkého množstva kyseliny sírovej sa vždy vylúčila aj elementárna síra. Rozklad išiel podstatne ďalej v roztokoch s prísadou sodného líhu ako zásady; aj tu došlo k bohatému vylúčovaniu síry.

Pomer síry vylúčenej v elementárnej forme a síry uvoľniteľnej z prítomných tiosíranov ku vzniknutej kyseline sírovej bol s prísadou kyseliny mravčej vždy nižší, akoby odpovedalo samooxydácii kyslíčnika siričitého, t. j. bol nižší ako 1 6,1. Znamená to, že sa kyselina mravčia prejavuje ako vyslovene redukčné činidlo. Skutočnosť, že tu však nejde len o redukciu kyslíčnika siričitého, ale aj o súčasne prebiehajúcu samooxydáciu, vyplýva z toho, že sa pri rozklade vôbec tvorí kyselina sírová. Množstvo síry vzniknuté pri samooxydácii, ktoré odpovedá vzniknutému množstvu kyseliny sírovej, sme vypočítali a uviedli v tab. 1 ako percento celkového množstva síry.

Tabuľka 1

Zahrievanie roztokov  $\text{SO}_2$  s prísadou kyseliny mravčej i bez prísady  $3\frac{1}{2}$  hod. na  $150^\circ\text{C}$  v zatavených rúrkach

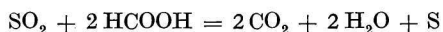
Po- kus	Kyselina			Po zahrievaní							
	$\frac{\circ}{\circ}\text{SO}_2$	$\frac{\circ}{\circ}\text{NaOH}$	g/l HCOOH	$\frac{\circ}{\circ}\text{SO}_2$	$\frac{\circ}{\circ}\text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{\circ}{\circ}\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{\circ}{\circ}$ síry	pH	$\frac{\circ}{\circ}$ pokles $\text{SO}_2$	Uvolnitel- ná S: $\text{H}_2\text{SO}_4$	Síra zo sa- moxydácie $\frac{\circ}{\circ}$ celkovej
1	2,86	—	10,0	1,53	0,720	0,056	0,250	1,3	46,5	1 2,71	44,4
2	3,16	—	10,0	1,60	0,813	0,067	0,472	1,2	49,4	1 1,65	27,1
3	2,92	0,8	10,0	0,35	1,597	0,090	0,446	1,6	88,6	1 3,37	55,5
4	3,13	1,0	10,0	0,42	1,420	0,129	0,535	1,6	86,5	1 2,49	40,7
5	3,40	—	—	2,73	0,845	0,060	0,098	1,2	19,7	1 7,35	—
6	3,22	1,0	—	3,02	0,168	0,095	—	2,2	6,2	1 6,15	—

### Diskusia

Velmi zaujímavý je zjav, že rozklad roztokov kysličníka siričitého prebieha omnoho intenzívnejšie v roztokoch obsahujúcich zásadu než bez zásady. Za prítomnosti kyseliny mravčej teda zásada nepôsobí ako stabilizujúci faktor pre varnú kyselinu, ale práve naopak, jej stabilitu znižuje. Týmto možno vysvetliť aj okolnosť, že kyselina mravčia pôsobí viac škodlivo vtedy, ak je prítomná už v pôvodnej varnej kyseline; naproti tomu tá, ktorá vzniká z dreva v priebehu várky, už sa nijako výrazne neprejavuje v škodlivom zmysle. Na začiatku várky, keď je ešte vo varnej kyseline dosť zásady viazanej na kysličník siričitý, prebehne za prítomnosti kyseliny mravčej intenzívny rozklad za vzniku tiosíranov, prípadne až elementárnej síry (čo sa niekedy prejaví zákalom varnej kyseliny v stredných fázach várky). Vzniknuté tiosírany, resp. elementárna síra katalyticky urýchľujú samooxydáciu kysličníka siričitého, čo jednak vedie ku vzniku väčšieho množstva kyseliny sírovej a tým k stúpnutiu acidity, jednak spôsobuje pokles obsahu kysličníka siričitého v kyseline, čím sa spomalí sulfonačný proces a umožní sa postup kondenzácie lignínu. Ak sa kyselina mravčia tvorí až v ďalších fázach várky, bude už zásada viazaná na kyselinu lignín-sulfónovú, resp. na vzniknutú kyselinu sírovú a varná kyselina bude mať

aciditu odpovedajúcu veľmi nízkemu alebo nijakému obsahu zásady. Tu bude rozklad varnej kyseliny vplyvom kyseliny mravčej už podstatne pomalší a neprejaví sa nijaký výrazný škodlivý účinok.

Vznik kyslíčnika uhličitého a súčasne veľkého množstva síry poukazuje na oxydáciu kyseliny mravčej kyslíčnikom siričitým pravdepodobne podľa rovnice



Kyselina mravčia teda ako vyslovene redukujúca látka veľmi energicky urýchľuje rozklad varnej kyseliny a tým v určitom zmysle aj priebeh sulfitovej várky. Toto vrhá nové svetlo na túto otázku najmä z hľadiska názoru zastávaného niektorými autormi, že sulfitovú várku urýchľujú práve oxydačné činidlá, a nie redukčné [6].

K otázke príčiny rýchlejšieho rozkladného pôsobenia kyseliny mravčej v roztokoch  $\text{SO}_2$  obsahujúcich zásadu sa vrátíme v ďalších prácach.

### Súhrn

Preskúšal sa účinok kyseliny mravčej na roztoky kyslíčnika siričitého pri vyššej teplote pod tlakom. Zistilo sa, že pri podmienkach odpovedajúcich sulfitovej várke kyselina mravčia redukuje kyslíčnik siričitý za vzniku tiosíranov a elementárnej síry a sama sa oxyduje na kyslíčnik uhličitý. Rozklad kyslíčnika siričitého kyselinou mravčou prebieha rýchlejšie v roztokoch tlmených prísadou  $\text{NaOH}$  než v roztokoch, ktoré neboli tlmené. Vysvetľuje sa škodlivý účinok kyseliny mravčej, ak je prítomná vo varnej kyseline pred várkou, a poukazuje sa na okolnosť, že kyselina mravčia ako redukčné činidlo pri určitých podmienkach urýchľuje sulfitovú várku.

### О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (VII) О РАЗЛОЖЕНИИ ВАРОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВЫСШИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРИ СОДЕЙСТВИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

ИВАН СЛАВИК

Отдел дерева, целлюлозы и искусственных волокон Химического института  
Словацкой Академии Наук в Братиславе

#### Выводы

Было исследовано действие муравьиной кислоты на раствор сернистого ангидрида при высшей температуре под давлением. Было установлено, что при условиях отвечаемых сульфитной варке, муравьиная кислота восстанавливает сернистый ангидрид при чем получаются серноватистокислые соли и элементарная сера а сама кислота окисляется на углекислый газ. Разложение сернистого ангидрида муравьиной кислотой проходит быстрее в растворах приглушенных придачей  $\text{NaOH}$ , чем в растворах не приглушенных. Подано разъяснение о вредном действии муравьиной кислоты, когда она при-

сутствует в варочной кислоте перед варкой и указывается на то обстоятельство, что муравьиная кислота, как восстанавливающее вещество, при определенных условиях ускоряет сульфитную варку.

Поступило в редакцию 17. 6. 1958 г.

## ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (VII) ÜBER DIE ZERSETZUNG DER KOCHSÄURE BEI HÖHEREN TEMPERATUREN UNTER MITWIRKUNG VON AMEISENSÄURE

IVAN SLÁVIK

Abteilung für Holz, Cellulose und Kunstfasern des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

### Zusammenfassung

Der Autor untersuchte die Wirkung der Ameisensäure auf Lösungen von Schwefeldioxyd bei höheren Temperaturen unter Druck. Dabei wurde festgestellt, dass unter den Bedingungen, die der Sulfitkochung entsprechen, die Ameisensäure reduzierend auf Schwefeldioxyd einwirkt, u. zw. unter Entstehung von Thiosulfaten und elementarem Schwefel, wobei sie selbst zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Die Zersetzung von Schwefeldioxyd durch Ameisensäure verläuft in Lösungen, welche durch einen Zusatz von NaOH gepuffert sind, rascher, als in nicht gepufferten Lösungen. Der Autor erläutert die schädliche Wirkung der Ameisensäure, falls sie in der Kochsäure vor der Kochung anwesend ist, und weist auf den Umstand hin, dass Ameisensäure als Reduktionsmittel bei bestimmten Bedingungen die Sulfitkochung beschleunigt.

In die Redaktion eingelangt den 17. 6. 1958

### LITERATÚRA

1. Stockman L., Svensk Papperstidn. 54, 621 (1951). — 2. Hägglund E., *Chemistry of Wood*, New York 1951, 433; Hägglund E., Stockman L., *Paper Mill News* 75, č. 12, 44 (1952). — 3. Slávik I., *Chem. zvesti* 8, 438 (1954). — 4. Slávik I., *Chem. zvesti* 9, 624 (1955). — 5. Slávik I., *Chem. zvesti* 12, 703 (1958). — 6. Nikitin N. I., *Chemie dřeva*, Praha 1956, 461.

Došlo do redakcie 17. 6. 1958

*Adresa autora:*

*Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.*