

## O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (XIII) NIEKOJKO OTÁZOK ANALYTIKY SULFITOVÝCH VÝLUHOV A ROZ- TOKOV KYSLIČNÍKA SIRIČITÉHO ZAHRIEVANÝCH PRI PODMIENKACH SULFITOVEJ VÁRKY

IVAN SLÁVIK

Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Sulfitové výluhy ako veľmi zložitá zmes sa núkajú pre štúdium aj po analytickej stránke. Pri našich pokusoch, kde sme sa snažili napodobniť podmienky sulfitovej várky zahrievaním roztokov kysličníka siričitého na teploty, aké sa pri sulfitovej várke môžu vyskytnúť, často sme na takéto otázky narazili [1].

### *Labilne (aldehydický) viazaný kysličník siričitý*

Aldehydické cukry, ako aj iné aldehydy (napríklad formaldehyd, furfural), prítomné vo varnej kyseline počas várky, viažu kysličník siričitý v ľahko odštiepiteľnej labilnej forme. V niektorých prípadoch treba vo výluhu určovať takto viazaný kysličník siričitý, na čo sa používa jeho odštiepenie v alkalickom prostredí. Jedna takáto metóda pochádza od E. Adlera [2] a pozostáva z dvojnásobného pôsobenia 0,6 N-NaOH za chladu na výluh, ďalej z okyslenia a titrovania odštiepeného  $\text{SO}_2$  0,1 N jódom.

Pri našich pokusoch sme sledovali túto hodnotu a pozorovali sme, že podľa uvedenej metódy sa zdanlivý aldehydický kysličník siričitý nachádza aj v takých roztokoch, kde počas zahrievania nebola prítomná nijaká organická aldehydická látka, napríklad po zahrievaní roztoku  $\text{SO}_2$  s prísadou síry alebo tiosíranov. Príčinou tohto javu je prítomnosť polytionátov, predovšetkým tetracionátu.

Pri zahrievaní roztokov kysličníka siričitého na teploty vyskytujúce sa pri sulfitovej várke vzniká tiosíran, z ktorého sa ďalej tvoria polytionáty. Tieto sa pri analytickej postupe pôsobením alkálií rozkladajú na tiosíran a siričitan; napríklad tetracionát sa rozkladá takto [3]:



O tejto reakcii sa tvrdí, že prebehne len za varu. My sme však zistili, že pri podmienkach Adlerovej metódy prebehne najmenej na 95 %. Keďže tetracionát za chladu nereaguje s jódom, avšak po pôsobení alkálie a okyslení sa zmení na látku spotrebujúce jód, je zrejme, že prítomnosť polytionátov môže ovplyvniť stanovenie aldehydický viazaného  $\text{SO}_2$ .

Z mnohých prípadov, keď sme pri pokusoch zistili takéto zdanlivé obsahy aldehydický viazaného kysličníka siričitého v roztokoch zahrievaných bez prísady organickej aldehydickej látky, uvedieme len jeden. Tu sme počas 2 hodín zahrievali roztok s obsahom 2,72 g/100 ml  $\text{SO}_2$ , ďalej s obsahom 0,8 g/100 ml NaOH a s prísadou 0,36 g/100 ml  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  na teplotu 110 °C, pričom sme dosiahli tento výsledok:

priama titrácia 0,1 N jódom	13,4 ml/5 ml
po pôsobení NaOH a okyslení	14,0 ml/5 ml

Zdanlivý obsah aldehydický viazaného kysličníka siričitého je 0,0384 g/100 ml.

Obsah polytionátov (ako  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) v tomto roztoku, stanovený metódou s chloridom ortuťnatým, bol 0,150 g/100 ml [4].

Keďže bežné sulfitové výluhy obsahujú oveľa menej polytionátov, ako obsahoval skúšaný roztok, nemôžu prítomné polytionáty skresľovať stanovenie aldehydicky viazaného  $\text{SO}_2$  vo výluhu vo väčšej miere než rádovo o stotiny percenta. Pri veľmi presných prácach alebo pri skúšaní zahrievaných roztokov kyslíčnika siričitého, ako to bolo aj pri našich prácach, bude treba však brať do ohľadu aj tento vplyv polytionátov na obsah labilne viazaného kyslíčnika siričitého.

#### *Otázka prítomnosti ditionátov v sulfitových výluhoch*

V jednej svojej práci [5] tvrdí E. Hägglund, že zistil vo varnej kyseline, zahrievanej s prísadou glukózy, aj kyselinu ditiónovú. Keďže táto kyselina znamená stredný stupeň oxydácie medzi kyslíčnikom siričitým a kyslíčnikom sírovým, mohla by jej prítomnosť prispieť k objasneniu samooxydačných procesov pri rozklade kyslíčnika siričitého vo vodných roztokoch za horúca. Preto sme sa pokúsili overiť si jej prítomnosť v takýchto roztokoch.

Na dôkaz kyseliny ditiónovej sme použili jej jedinú kvalitatívnu reakciu, a to rozklad za varu so silnou kyselinou soľnou na kyselinu siričitú a kyselinu sírovú. Keďže  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  dáva rozpustnú bárnatú sol a s jódom nereaguje, možno na jej prítomnosť usudzovať zo vzniku  $\text{BaSO}_4$ , resp. zo spotreby jódu po zahrievaní so silnou  $\text{HCl}$ . My sme použili na jej dokázanie len zisťovanie zákalu síranu bárnateho.

Roztoky kyslíčnika siričitého zahrievané s rozličnými prísadami sme neutralizovali uhličitanom bárnatým a priamo do tejto zmesi sme pridali čerstvo vyzrážaný a premytý kyslíčnik strieborný, aby sa rozložili prítomné tiosírany a polytionáty. Po 1/2 hodinovom pôsobení sme pridali roztok chloridu bárnateho, zahriali na 70—80 °C a filtrovali. Filtrát sme zahustili odparovaním, pridali sme doň trojnásobný objem koncentrovanej kyseliny soľnej a na spätnom chladiči sme varili 5 minút. Potom sme roztok zriedili asi päťnásobným objemom vody, zahriali do varu a pozorovali, či sa zakalí síranom bárnatým.

Keď sme takto preskúšali roztok, do ktorého sme pridali 1 mg  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  na 10 ml vody, dostali sme zreteľnú zrazeninu síranu bárnateho. V pokusných roztokoch sme však ani v jednom prípade nezistili ani najmenšie stopy zákalu, resp. zrazeniny, nech bol stupeň rozkladu týchto roztokov pri zahrievaní akýkoľvek a takisto bez ohľadu na prísadu do roztoku alebo na aciditu na konci zahrievania.

Keď sme však na odstránenie polytionátov použili nie kyslíčnik, ale dusičnan strieborný, objavil sa po takomto postupe zákal v roztokoch zahrievaných s prísadou glukózy. Toto vysvetľujeme tým, že prítomná kyselina dusičná v prostredí silnej kyseliny soľnej oxydačne odbúrala organické kyseliny obsahujúce síru, pravdepodobne sulfónovanú glukózu, za vzniku kyseliny sírovej.

Výluhy z várok viskózovej celulózy sme na ditionáty skúšali tak, že sme nadbytkom vápna vyzrážali podstatnú časť organických zložiek výluhu, filtrát sme po okyslení kyselinou soľnou zahustili a ďalej sme postupovali tak ako v predchádzajúcom prípade. Tu sme takisto v jednom prípade nezistili ani najmenšie stopy zákalu.

Bolo treba ešte zistiť, či azda ditionáty nevznikajú prechodne pri nižších teplotách a či sa zahrievaním na vyššiu teplotu (145—150 °C) opäť nerozkladajú. Preto sme 4 mg  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  pridali k 35 ml roztoku s obsahom 4,5 %  $\text{SO}_2$  a zahrievali sme v zatavenej sklenej rúrke počas 3 1/2 hod. na 150 °C. Preskúšaním roztoku uvedeným spôsobom sme dostali viditeľne taký istý zákal síranu bárnateho ako bez zahrievania.

Možno teda tvrdiť, že kyselina ditiónová nevzniká v dokázateľnom množstve ani pri sulfitovej várke ani pri zahrievaní roztokov kyslíčnika siričitého s rozličnými prísadami a s rôznou aciditou, a to ani prechodne, lebo raz vzniknutá kyselina ditiónová je pri podmienkach odpovedajúcich koncu sulfitovej várky dostatočne stála.

### Určovanie obsahu silných kyselín

Pri sulfitovej várke stúpa acidita varného roztoku vznikom silných kyselín, t. j. kyseliny sírovej, kyseliny lignínsulfónovej, sulfokyselín cukrov a napokon i kyseliny tiosírovej a polytiónových kyselín. To isté sa odohráva aj pri tepelnom rozklade roztokov kysličníka siričitého ich zahrievaním bez prítomnosti dreva. Sledovanie obsahu týchto silných kyselín umožňuje posudzovať postup várky, resp. rozkladu roztokov kysličníka siričitého pri zahrievaní.

Jednoduchou titráciou alkáliami na indikátor s prechodom v kyslej oblasti (metyloranž alebo metýľčerveň) dostaneme hodnotu zahrnujúcu všetky tieto kyseliny a okrem toho aj kyselinu siričitú, ktorá však tvorí prechod pri stupni kyslého siričitanu, t. j. spotrebuje len pol ekvivalentu alkálie na neutralizáciu. Aby sme dostali obraz o obsahu silných kyselín, okrem kyseliny siričitej, treba túto určiť jodometricky a polovicu titra jódom odpočítat od alkalimetrickej titrácie.

Z ostatných kyselín sa kyselina sírová určí pomerne jednoducho gravimetricky a podobne i kyselina tiosírová sa dá ľahko a presne zistiť formaldehydovou metódou. Pre polytionáty sú tu síce zložitejšie, ale takisto pomerne spoľahlivé metódy. Len pre sulfónové kyseliny či už lignínu alebo cukrov nie sú k dispozícii nijaké jednoduché a spoľahlivé metódy. O obsahu týchto kyselín môžeme však dostať určitý obraz, keď od obsahu silných kyselín určených titračne odpočítame zistený obsah kyseliny siričitej, sírovej, tiosírovej a polytiónových kyselín. Pre rýchlu orientáciu o priebehu várky alebo rozkladu možno obsah tiosíranov a polytionátov, ktoré bývajú prítomné vo veľmi malom množstve, zanedbať. Prinaajmenšom to platí o polytionátoch, ktorých stanovenie je obťažnejšie ako stanovenie tiosíranov.

Pri pokusoch sme zaviedli tento postup:

Vzorku výluhu alebo zahrievaného roztoku kysličníka siričitého v množstve 1—5 ml najprv titrujeme 0,1 N-NaOH na metyloranž a hneď zatým po pridaní škrobu 0,1 N jódom na škrob. V ďalšej 5—10 ml vzorke určíme tiosírany formaldehydovou metódou a v ďalších 5—10 ml vzorkách sírany gravimetricky. Ak je potrebné stanoviť polytionáty, použijeme niektorú známu metódu, napríklad s chloridom ortuťnatým.

Ak spotrebu 0,1 N-NaOH na 1 ml roztoku označíme ako  $a$ , spotrebu 0,1 N jódu na 1 ml roztoku ako  $b$  a spotrebu 0,1 N jódu na tiosírany pri formaldehydovej metóde ako  $c$ , bude obsah voľných silných kyselín (sírovej, sulfónovej a polytiónových) počítaný ako kyselina sírová:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \left[ (a-c) - \frac{b-c}{2} \right] \cdot 0,49 \text{ v g/100 ml}$$

Ak skúšaný roztok neobsahoval kyslý siričitan, t. j. nepridala sa zásada, udáva táto hodnota zároveň aj celý obsah silných kyselín. Ak je prítomná zásada, napríklad NaOH ako pri našich pokusoch, treba k tomuto obsahu voľných kyselín pripočítat kyseliny viazané na zásadu. V prípade NaOH je potrebné jeho známy obsah vynásobiť faktorom  $49/40 = 1,225$  a výsledok pripočítat k zisteným voľným kyselinám. Ak však vznikne tak málo silných kyselín, že člen  $\frac{b-c}{2}$  je väčší než  $(a-c)$ , treba počítat podľa vzorca

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,225 x - \left[ (a-c) - \frac{b-c}{2} \right] \cdot 0,49$$

( $x$  je obsah NaOH v g/100 ml.)

Odpočítaním od týchto výsledkov kyseliny sírovej zistenej gravimetricky a prípadne aj polytiónových kyselín určených volumetricky dostaneme relatívne číslo, ktoré poukazuje na obsah sulfónových kyselín v roztoku.

Takýto spôsob skúmania zahrievaných roztokov  $\text{SO}_2$  nás viedol k tomu, že sme po zahrievaní s niektorými prísadami, napríklad s furfuralom predpokladali vznik látok povahy sulfokyselín. Uvedieme tu jeden príklad:

Roztok s obsahom 3,33 g/100 ml  $\text{SO}_2$ , 10 g/l furfuralu, bez NaOH, zahrievaný  $3\frac{1}{2}$  hodiny na  $150^\circ\text{C}$ . Analýza roztoku po zahrievaní:

<i>a</i>	6,4
<i>b</i>	5,0
<i>c</i>	0,1

polytiónáty: zanedbateľné

kyselina sírová stanovená titračne 1,885 g/100 ml

kyselina sírová stanovená vázkove 1,260 g/100 ml

Rozdiel 0,625 g/100 ml

Roztok teda obsahuje 0,625 g/100 ml sulfokyselín, počítaných ako kyselina sírová. Túto látku, vlastnosťami blízku kyseline lignínsulfónovej, v ďalšej práci sa nám skutočne podarilo ako takú izolovať.

Sledovanie obsahu silných kyselín vo varnej kyseline pri sulfitovom varení mienime v ďalšom aplikovať aj na kontrolu priebehu várky.

## Súhrn

V práci sa rozoberá niekoľko otázok analytiky sulfitových výluhov a roztokov kysličníka siričitého zahrievaných pri podmienkach sulfitovej várky.

Zistilo sa, že pri stanovení labilne viazaného kysličníka siričitého pôsobia na výsledok aj polytiónáty v tom zmysle, že po pôsobení alkálií a okyslení vytvárajú siričitan a tiosíran, ktoré pri titrácii spotrebujú jód takisto ako odštiepený labilne viazaný kysličník siričitý. Pri presnom určovaní labilne viazaného kysličníka siričitého treba teda brať ohľad aj na prítomné polytiónáty.

Zahrievané modelové roztoky, ako aj sulfitové výluhy sa skúšali na prítomnosť ditionátov, pričom sa na odstránenie polytiónátov a tiosíranov použilo pôsobenie čerstvo vyzrážaného kysličníka strieborného. Ani v jednom prípade sa nepodarilo dokázať prítomnosť ditionátov.

Opisuje sa spôsob určovania obsahu silných kyselín v skúšaných roztokoch titráciou jódom a alkáliami na metyloranž, ďalej určením tiosíranov a polytiónátov. Z porovnania výsledkov s obsahom kyseliny sírovej určeným gravimetricky vyplýva hodnota pre obsah sulfokyselín v roztoku, t. j. sulfónovaných cukrov alebo iných látok a v prípade normálneho výluhu aj kyseliny lignínsulfónovej.

## О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (XIII) НЕСКОЛЬКО ВОПРОСОВ АНАЛИТИКИ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ И РАСТВОРОВ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА, НАГРЕВАЕМОГО В УСЛОВИЯХ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

ИВАН СЛАВИК

Институт древесины, целлюлозы и химических волокон Словацкой академии наук  
в Братиславе

### Выводы

В работе обсуждается несколько вопросов аналитики сульфитных щелочей и растворов сернистого ангидрида, нагреваемых при условиях сульфитной варки.

Было обнаружено, что при определении лабильно связанного сернистого ангидрида также имеют значение на результат и полиитионаты в том смысле, что после действия щелочей и окисления получают соли сернистой и тиосерной кислот, которые при титрации используют иод также как и лабильно связанный сернистый ангидрид. Для точного определения лабильно связанного сернистого ангидрида необходимо принимать во внимание также присутствие полиитионатов.

Нагреваемые модельные растворы как и сульфитные щелочи исследовались на присутствие дитионатов, причем к удалению полиитионатов и тиосульфатов применялось действие свежесосажденных окислов серебра. Ни в коем случае не удалось доказать присутствие дитионатов.

Далее описывается способ определения содержания сильных кислот в исследуемых растворах титрацией иодом и щелочами на метилоранж а также определение тиосульфатов и полиитионатов. На основании сравнения результатов с содержанием серной кислоты, определяемой гравиметрическим способом, получается значение для содержания сульфокислот в растворе, т. е. сульфонируемых сахаров или иных веществ а в случае нормального щелока и содержания лигнинсульфоновой кислоты.

Поступило в редакцию 2. 5. 1960 г.

## ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (XIII) EINIGE FRAGEN DER ANALYTIK VON SULFITABLAUGEN UND LÖSUNGEN VON SCHWEFELDIOXYD, WELCHE UNTER BEDINGUNGEN DER SULFITKOCHUNG ERHITZT WURDEN

IVAN SLÁVIK

Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie der Wissen-  
schaften in Bratislava

### Zusammenfassung

Es werden einige Fragen der Analytik von Sulfitablaugen und Lösungen von Schwefeldioxyd, welche unter Bedingungen der Sulfitkochung erhitzt wurden, behandelt.

Dabei wurde festgestellt, dass bei der Bestimmung des labil gebundenen Schwefeldioxyds auf das Ergebnis auch Polythionate einwirken, u. zw. in dem Sinne, dass sich nach der Einwirkung von Alkalien und nach dem Ansäuern Sulfit und Thiosulfat bilden, welche bei der Titration ebenso Jod verbrauchen, wie das abgespaltene labil gebundene Schwefeldioxyd. Zu einer genauen Bestimmung des labil gebundenen Schwefeldioxyds muss also auch auf die vorhandenen Polythionate Rücksicht genommen werden.

Erhitzte Modellösungen und ebenso auch Sulfitablaugen wurden auf die Anwesenheit von Dithionaten geprüft, wobei man zur Entfernung der Polythionate und Thiosulfate die Wirkung frisch ausgefällten Silberoxyds benützte. Es gelang in keinem einzigen Falle, das Vorhandensein von Dithionaten nachzuweisen.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an starken Säuren in den untersuchten Lösungen beschrieben, durch Titration mit Jod und Alkalien auf Methylorange, weiter durch Bestimmung der Thiosulfate und Polythionate. Aus dem Vergleich der Ergebnisse mit dem Schwefelsäuregehalt, welcher gravimetrisch festgestellt wurde, geht der Wert für den Gehalt an Sulfosäuren in der Lösung hervor, d. i. der sulfonierten Zucker oder anderer Stoffe, im Falle einer normalen Ablauge auch der Wert des Gehalts an Ligninsulfosäure.

In die Redaktion eingelangt den 2. 5. 1960

#### LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. zvesti 12, 703 (1958); 13, 47 (1959); 13, 556 (1959); 13, 621 (1959).
- 2. Adler E., Svensk Papperstidn 50, 261 (1947); 50, č. 11 B, 9 (1947).
- 3. Kurtenacker A., *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels*, Stuttgart 1938, 144.
- 4. Kurtenacker A., tamže 119.
- 5. Häggglund E., Ber. 62, 84 (1929).

Do redakcie došlo 2. 5. 1960

*Adresa autora:*

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