

Vysrážanie organickej hmoty zo sulfitového výluhu

J. SLÁVIK a R. BORÍŠEK

1. Všeobecne.

Drevo, ktoré nám slúži ako surovina na výrobu celulózy, je samo o sebe dosť pestrá a nerovnorodou smesou rôznych chemických látok. Množstvo jednotlivých komponent závisí od druhu dreva (listnaté, ihličnaté, smrek, borovica) a aj u rovnakých druhov dreva sa mení podmienkami jeho vzrastu (pôda, nadmorská výška, podnebie atď.). Tieto podmienky majú vplyv na jeho chemické a fyzikálne vlastnosti, ktoré zasa môžu mať vplyv na priebeh varenia celulózy a na zloženie vlastnosti sulfitového výluhu (Kraft 1).

Vo všeobecnosti však môžeme počítať s týmto percentuálnym zložením dreva.

Tabuľka I.
Schwalbe—Becker (2)

	Smrek: %	Borovica: %	Buk: %
celulóza čistá	57.87	54.25	53.46
lignin	28.29	26.35	22.46
pentozány	14.30	13.25	25.88
živica a vosky	2.34	3.32	1.20
popol	0.77	0.39	1.17

Tabuľka II.
Klason (3).

	Smrek: %
celulóza	53.0
cukry	14.0
lignin	29.0
živica a vosky	4.0

2. Sulfitový výluh.

Pre štúdium sulfitového výluhu budú nás zaujímať práve tie komponenty, ktoré počas izolovania celulózy z dreva prechádzajú v pôvodnej alebo pozmenenej forme do roztoku, a z nich najviac lignin.

Pre informáciu uvádzame, čo všetko možno nájsť v sulfitovom výluhu. Okrem hlavných súčiastok, Ca-soli kyseliny ligninsulfonovej a cukrov, sú ešte prítomné rôzne prchavé látky:

kyselina octová a mravčia: 0.49—0.64% (Partanský-Benson (4))

kyselina octová: 0.16—0.81% (Heiduschka-Munds (5))

kyselina mravčia: 0.009—0.18% (Heiduschka-Munds (5))

Aldehydy, alkoholy:

metylalkohol 0.72 —1.26 g/l

etylalkohol 0.157—0.23 g/l

furfurol 0.023—0.029 g/l

acetón 0.1 —0.15 g/l (Partanský-Benson (4)).

Tieto vznikly z ligninu odštiepením niektorých jeho skupín. Okrem toho boly dokázané kyseliny aldonové (glukonová, manová, xyloňová — medziprodukty to pri rozklade cukrov), vanilín a terpeny (H ä g g l u n d — J o h n s o n 6).

S technologickej stránky majú tieto látky malý význam, no sú dobrými svedkami a ukazovateľmi zmien, ktorými prešlo drevo a jeho komponenty za várky. Iné spôsoby získavania celulózy dávajú zas iné sprievodné látky charakterizujúce ich premeny.

Dívajúť sa na technologické využitie výluhu, poslúžia nám informatívne tieto čísla (V o g e l 7):

Tabuľka III.

Bé	Sušina: g/l	Popol %	Org.hmota	Anorg.hmota	Red.	CaO g/l	Síra
			v sušine %	v sušine %	cukry g/l		celková g/l
5.5—7.5	9—14	1.—1.6	88—90	10—12	20—30	6	5.5—6.5

Tabuľka IV.

Partanský—Benson (4)

	Rôzne druhy výluhov			
	I g/l	II g/l	III g/l	IV g/l
Sušina	118.0	109.5	114.0	138.7
Popol	19.01	15.72	16.3	26.7
Prchavé kyseliny	5.31	5.46	4.93	6.41
Kyselina mravčia	0.63	0.84	0.65	1.19
Kyselina octová	4.68	4.62	4.28	5.22
CaO	7.24	6.71	6.47	9.47
Celková síra	10.29	10.98	10.85	11.68
Sulfáty ako SO ₂	2.24	1.304	1.736	2.35
Voľný SO ₂	1.39	5.42	3.43	1.45
add. viaz SO ₂	4.98	6.1	5.5	5.83
SO ₂ — sulfon.	12.4	9.47	11.37	14.18
Furfurol	0.285	0.228	0.284	0.244
Lingnin	61.5	56.4	60.2	69.6
Cukry — pentózy	2.55	2.74	2.6	3.37
nexózy	17.6	17.9	17.5	17.1
Cukry	20.15	20.64	20.1	20.4

3. Zužitkovanie sulfitového výluhu.

Složenie sulfitového výluhu podľa tabuľky III. samo nám naznačuje možnosti chemického zužitkovania jednotlivých složiek, či už v tej forme ako sú prítomné vo výluhu alebo ďalšou chemickou premenou v nové látky. Prichádzame tak ku najrozličnejším veľmi pestrým kombináciám. A skutočne, literatúra a patentové záznamy (V o g e l 7, S c h r o h e 8, S c h m i d 9, B e n s o n 10, W e r t h 11) sú plné návrhov a zaznamenávajú všetky možné spôsoby využitia sulfitového výluhu — počnúc využitím jeho fyzikálnych vlastností (lepivosť, viskóznosť, emulgačná schopnosť atď.), ďalej jednotlivých jeho komponent anorganických (zpäťzískavanie SO₂) a organickej povahy (cukor, vanilín, umelé hmoty) až po využitie organickej sušiny pre spaľovanie.

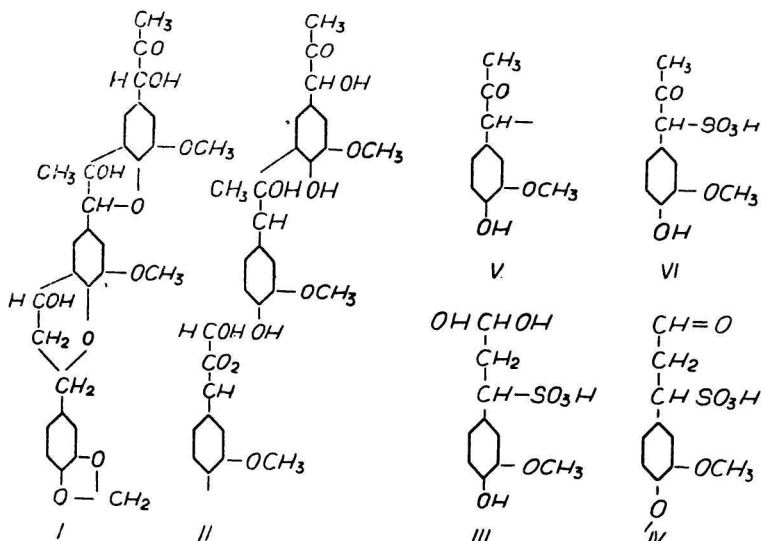
Návrhov je veľa, no prakticky využije sa ich vo väčšej miere len veľmi málo (skvasovanie cukrov, niektoré umelé hmoty podľa amerických a švajčiarskych patentov, prísada na vyčisňovanie koží, lepidlo, Raménov

spôsob spaľovania). No situácia je u nás dnes taká, že všetok výluh, i keď sa z neho cukry vykvasia, vypúšťa sa do riek. Takto sa asi 50% organickej limoty z dreva stráca v našich vodách, ktoré sa tým hodne znečisťujú. Až v dohľadnom čase zakážu vypúšťanie výluhov do riek, bude sa musieť prikróčiť k ich zneškodneniu tak, ako sa ešte ďalej spracujú. V tomto smere sme viedli naše pokusy.

4. Lignin a kyselina alfa-ligninsulfitová.

Natŕny lignín je stále predmetom skúmania a stredom záujmu jak teoretikov (F r e u n d b e r g 14, H ä g g l u n d 15) tak i technologov. Teoretikom robí ťažkosť príprava čistého preparátu (izolovanie s 72% kyselinou sírovou, s HCl 42% — W i l l s t ä d t e r, 23) a okolnosť, že lignín sa nerozpúšťa v organických činidlách. Preto nachádzame v literatúre rôzne náhľady na konštitúciu lignínu, ba dokonca i v molekulárnej váhe sa údaje jednotlivých autorov rozchádzajú. Jediné a pravdepodobné svello vrhá na štruktúru lignínu zisťovanie a izolovanie charakteristických skupín pri rozličných rozkladných reakciách lignínu (vanilín, eugenol, syringaaldehyd, metoxy skupiny, metylénová skupina, éterická väzba medzi jednotlivými aromatickými jadrami). Z týchto poznatkov F r e u n d b e r g (12) postavil pravdepodobný vzorec lignínu, ktorý pravda, iní autori popierajú (H i l p e r t 25), alebo sami si zostavili iné štruktúrne vzorce (K l a s s o n 13, H o l m b e r g 13, W i l l s t ä d t e r - K a l b 13).

Hoci nemožno prijať 100%ne ani jeden vzorec, Freundbergov vzorec (I) so svojimi charakteristickými skupinami nám názorne osvetľuje všeobecné chemické reakcie lignínu.



SKRÁTENÉ SCHÉMA LIGNINU (ZO SMREKU);

Varením dreva v sulfitovom lúhu — $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ nastáva najprv sulfonácia (nie je to pravá sulfonácia, ale výraz je vžitý tak ako sulfitový lúh atp.), pričom furanový kruh sa pri kyslíku otvorí. To je tzv. pevná kyselina α -ligninsulfonová (II), ktorá len ďalšou hydrolyzou prechádza do roztoku. Tento rozklad a prípadne ďalšie sulfitovanie sú závislé od zloženia sulfitového lúhu a spôsobu varenia, ako sa to ukázalo pri našich ďalších pokusoch.

Vo výluhu sa teda nachádzajú rozličné štiepne produkty ligninu, viacej sulfonované ako Ca-soli, alebo voľné kyseliny. Frakcionovanie srážaním s β -naftylaminom Kl asson (16) delí tieto sulfokyseliny na kyseliny α a β -ligninsulfonové (β -kyselina po hydrolyze alebo oxydácii sa tiež sráža s β -naftylaminom). Tieto dve kyseliny sa dajú od seba oddeliť aj dialýzou (H ä g g l u n d 17). Podľa R a c k y h o (18) delenia s 27% kyselinou fluorokremičitou je v sušine výluhu z jedle 43% kyseliny α -ligninsulfonovej (70% počítané na lignin vo výluhu) a 13—19% kyseliny β -ligninsulfonovej. Kyselina β -ligninsulfonová je voľnou kyselinou s malou molekulou (III, IV), ktorá vzniká pri konci várky hlbokou hydrolyzou. Tvrdé odváranie s veľkým obsahom CaO dá väčšie percento α -kyseliny (H ä g g l u n d 19). β -kyselina ligninsulfonová podľa Kl assona spôsobuje stmavenie výluhu a obsahuje menšie % síry (9—12%) a suchá už pri slabom ohriatí sa mení ľahko na čiernu masu. Kyselina α -ligninsulfonová je vyššie molekulárna s menším obsahom síry (4—7%). Podľa K r a f t a (1) prechádza kyselina α -ligninsulfonová do roztoku pri sulfitovom varení od 100—110°C do 138—140°C. Pri dováraní pri vyššej teplote sa už potom obsah kyseliny α nemení, hoci sušina stúpa i ďalej.

5. Vysrážanie ligninovej komponenty sulfitového výluhu.

V literatúre je známy rad spôsobov, ako získať tak pre teoretické, ako aj pre technologické účely organické komponenty zo sulfitového výluhu v pevnej forme.

a) Vysrážanie etylalkoholom, octanom olovnatým a vysolovanie s NaCl, CaCl₂ sú čiste teoretického významu.

b) Srážanie kyseliny α -ligninsulfonovej s Ca(OH)₂ ako bazická soľ má i technologické vypracovanie (H o w a r d o v p r o c e s — USA, Pat. 1699845). Vysráža sa takto až na 60—70% organickej hmoty výluhu.

c) Srážanie s aromatickými amínmi. Teoreticky s β -natylamínom sa vysráža 70—90% organickej hmoty (K l a s s o n, H ä g g l u n d 16). Srážanie s odpadovými amino-produktami upotrebuje sa v malej miere vo výrobe umelých hmôt (potreba lacného amínu).

d) Silným chlórovaním výluhu vypadne žltohnedý prášok, nerozpustný v 5% HCl, ktorá pri chlórovaní vzniká (K r e s s, V o i g t m a n 20). Chlórový produkt sa rozpúšťa v alkohole, acetone, amyalkohole, benzaldehyde a furfurole. Bez technického použitia.

e) Srážanie silnými anorganickými aj organickými kyselinami. Koncentrovaná kyselina sírová a soľná srážajú lignin, ale pritom už prebieha aj kondenzácia, hmota sa chemicky zmení a ostane nerozpustná.

e) Podľa nemeckého patentu 266096 (21) toto srážanie sa prevádza pri teplote okolo 200°C (10 atm.) a kyselina sírová sa získa oxydáciou SO₂ vo výluhu so vzdušným kyslíkom. Nemecký patent 3225756 sráža lignin s CO₂ pri teplote bodu varu ligninu (vyše 200°C). S c h w a l b e v patente 4147772 udáva, že pri 170—180°C vlivom MgCl₂ a KCl nastáva zuhoľnatenie organickej hmoty.

Hľadajúc technologické využitie výluhu, určili sme si úlohu, hľadať možnosť vysrážania organickej hmoty výluhu kyselinami, zistiť všetky podmienky, objasniť a doplniť údaje v tejto časti literatúry.

6. Vylučovanie organickej hmoty zo sulfitového výluhu s H₂SO₄ a inými kyselinami.

Keď za studena srážame výluh s koncentrovanou H₂SO₄, alebo HCl, vypadne nám svetlohnedá voluminózna organická hmota. Spotreba kyseliny je značná, až 150—200 ccm H₂SO₄ na liter výluhu cca 1° Bé. Vylúčená hmota je vo vode skoro úplne rozpustná,

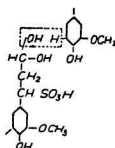
takže tu asi neide o nijakú kondenzáciu. Kondenzácia nastane až po ohriatí, čím sa aj hmota stane nerozpustnou vo vode.

Naše pokusy priviedly nás k poznatku, že pri 150°C vylučuje sa skoro kvantitatívne org. hmota už s 5—10 cm konc. H₂SO₄ na liter výluhu. Takto vylúčená hmota je tmavá, šedohnedočierna, nie mazľavá, ale kompaktná. Nevyplňuje skoro celý objem pokusnej nádoby a voda je vsiaknutá do hmoty (akoby obsah skúmavky zamrzol). Rozpustnosť vo vode je malá a závisí od množstva síry org. viazanej. Tak sme zistili, že pri obsahu 2.37% síry je hmota prakticky nerozpustná, pri 4% síry hmota už slabo farbí vodu. V opačnom pomere so sírou je schopnosť vymeňovať kationy na spôsob permutitov — s menším obsahom síry klesá lineárne výmenný koeficient.

Množstvo síry organicky viazanej ako — SO₃H ostáva i pri 150—160°C skoro konštantné a pohybuje sa od 2—6% síry. Naša analýza:

Pri 155°C za prítomnosti kyseliny oxálovej vylučuje sa hmota s obsahom 3.69% síry, čo súhlasí i s údajmi B r a u n s a (22), ktorý starostlivým čistením preparátu Ca-lignin-sulfonovej prišiel k číslu 3.7% síry (toto % nie je, pravda, u všetkých výluhov jednaké, lebo závisí od stupňa sulfonácie lignínu).

Keďže pri 150°C odštepovanie SO₃H neprichádza pravdepodobne do úvahy, kondenzácia vedúca k reťazovým molekulám môže nastať jedine medzi aldehydovou skupinou a najbližším aromatickým jadrom. (Obr.2.)



KONDENZÁCIA KYS. LIGNINSULFONOVEJ

Funkcia kyseliny sírovej pri tejto reakcii je dvojaká:

- odštiepuje SO₂ adične viazaný na aldehydickú skupinu (1 a 13), ktorá je potom schopná kondenzácie,
- ako kondenzačného činidla pri samotnej reakcii.

Pri vylučovaní organickej hmoty okolo 150°C uvoľňuje sa teda len SO₂ aldehydicky viazaný, čo súhlasí aj s našou analýzou:

pôvodný výluh: celková síra	6.1 g/l
SO ₂ ald. viaz. + SO ₂ voľný	1.7 g/l ako S
rozdiel	4.4 g/l

prepočítané na sušinu 124 g/l je to 3.5%
v hmote 100%ne vylúčenej teoreticky.

Analýza vylúčenej hmoty . 4.08% (— 0,5% H₂SO₄ voľná).
(Preparát sa nedá 100%ne vyčistiť od H₂SO₄ z reakcie. SO₂ ald.

viaz. bol zisťovaný podľa metódy Barskyho (4) uvoľnením s NaOH a titráciou.)

Celková síra, SO₂ aldehydicke viazaný a — SO₃H v kyseline ligninsulfonovej a ich vzájomný pomer sa menia podľa spôsobu varenia celulózy a majú aj vplyv na vylučovanie organickej hmoty a výluhu, čo však bude predmetom inej štúdie. Tu sme zachytili a zistili niektoré faktá, ktorých bližšie osvetlenie ako i samotné štúdium kondenzácie budú tvoriť samostatnú kapitolu.

Pri vylučovaní organickej hmoty snažili sme sa zistiť:

- A. závislosť od koncentrácie kyseliny sírovej,
- B. od teploty a tlaku,
- C. od hustoty výluhu,
- D. vplyv iných kyselín, katalyzátorov a katalyzačných jedov.

Všetky pokusy boli robené v polovovanom autokláve v olejovom kúpeli. Výluh pri práci používaný bol z varenia viskózovej celulózy priemerného zloženia:

Bé	6.8—7.2
Sušina	110—130 g/l
CaO	5.5—6.5 g/l
Celková síra	5—6.5 g/l
SO ₂ ald. viazané	2—5 g/l
pH	1.9—2.1
Viskozita odvar. cel.	35—45 cp
Björkmanovo číslo	50—60

A—B. Závislosť vylučovania organickej hmoty od koncentrácie H₂SO₄, od teploty a tlaku.

Tieto závislosti sú úmerné a sú vždy podmienené ešte dobou ohrievania pri tej ktorej teplote:

$$m = f(c, t, d)$$

m	množstvo vylúčenej hmoty
c	koncentrácia kyseliny
t	teplota
d	doba ohrievania.

Pri vysokých koncentráciách kyseliny stačí 80—90°C a doba je veľmi krátka. Použitím menších koncentrácií kyseliny sírovej zvyšuje sa úmerne teplota pri tej istej dobe a zasa pri meniacej sa koncentrácii kyseliny pri klesajúcej teplote musí sa predĺžovať doba ohrievania. Vyčíslenie týchto závislostí je, možno povedať, u každého výluhu iné, lebo spôsob várky, sulfonácia ligninu, stupeň hydrolýzy pri konci várky, pH, celkový SO₂, nemôžu byť udržované v konstantnom pomere. Hranica rovnovážneho stavu medzi hydrolýzou a kondenzáciou kyseliny ligninsulfonovej p. íva sa tiež podľa spôsobu a podmienok varenia. Napr. podľa údajov Hägg a Lund a (24), ak sa pri dosiahnutí tmavej farby výluhu ešte nejaký čas pokračuje vo varení, nastáva tzv. čierne varenie — kyselina α -ligninsulfonová sa pri tom kondenzuje na vlákne

(rovnovážny stav sa tu vplyvom predlžovania doby posunuje smerom ku kondenzácii nerozpustnej formy kyseliny ligninsulfonovej).

Ten istý efekt sme dosiahli aj my, keď prídáním 0.3 g H_2SO_4 na 100 ccm výluhu varili sme ho spolu s celulózou. Výluh sa nevy-srážal celkom (pre nízku koncentráciu H_2SO_4), zmazľavel, celu-lóza stmavela, vlákno i po viacnásobnom prepraní ostalo tmavo-hnedé. A tak dva rôzne výluhy za tých istých podmienok konden-zácie medávajú rovnaký %álny výťažok. Zistenie a vplyv týchto podmienok bude predmetom ďalšej práce.

Tabuľka V.

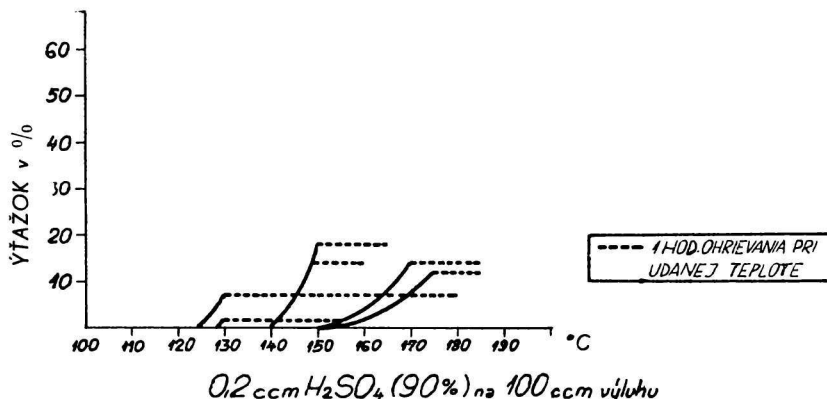
H_2SO_4 90% na 1 výluhu v g	t °C	Doba ohrievania v hodinách	Výťažok v % na sušinu
110	120—130	4	40 ³⁾
18	130	5	87
18	140	3	86
18	150	1	95—100
7.2	150	1	65
18	150—170	1	95—100
12.6 ⁴⁾	160—170	1	95—100
6.4 ²⁾	160—170	1	82

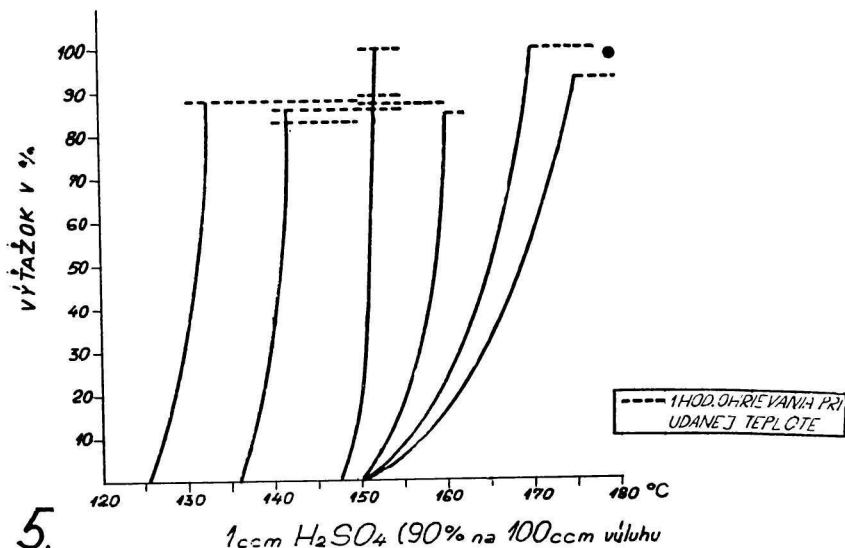
¹⁾ 100 ccm nečistej kyseliny H_2SO_4 z elektrofiltra na čistenie SO_2 s obsahom 12.6 g H_2SO_4 na 100 ccm.

²⁾ 50 ccm tej istej kyseliny.

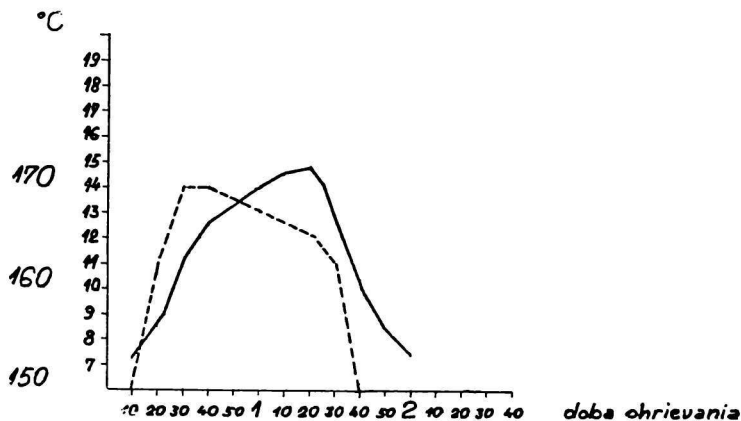
³⁾ Výsledky nie sú analytické, hmota sa nedá dobre vyčistiť od H_2SO_4 , $CaSO_4$, ktoré zvyšujú výsledky. Chyby pri manipulácii sa pritom vyrovnávajú chybám z nedokonalého vyčistenia. Premytá hmota na výťažok (87%) sa zasa blíži 100%nému výťažku na organickú hmotu v sušine (88—90%).

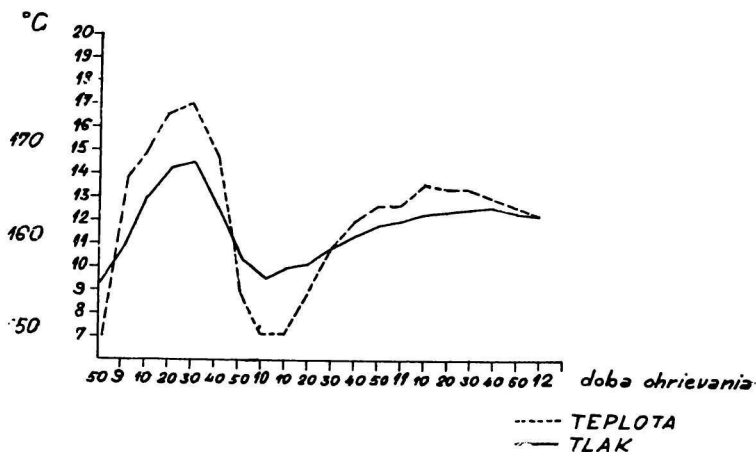
Z diagramov (1—5) tiež možno pozorovať tieto závislosti a možno vidieť, že pri tej istej teplote 150°C 2-hodinové ohrievanie dá menší výťažok, ako 1-hodinové pri tej istej koncentrácii kyseliny sírovej a tiež pri tej istej dobe vyššia teplota 175°C dá menšie výťažky ako 170°C. Pravdepodobne prekročiac hranicu rovnovážnosti, nastáva už zas hydrolýza, alebo odštiepený SO_2 pri chladnutí autoklávu znovu vstupuje do reakcie s kyselinou ligninsulfonovou.





Keď pri ohrievaní sledujeme teplotu a tlak, môžeme badať, že pri vyšších teplotách okolo a nad $170^\circ C$ tlak stúpa oveľa vyššie než zodpovedá teplote, ba klesajúca teplota pri stúpajúcom tlaku (viď diagramy 30 a 34) pri stálom ohrievaní naznačuje odštiepovanie plynu. Zatiaľ nemali sme možnosť zistiť, či ide len o SO_2 , alebo aj o nejaké iné štiepenie. Diagramy zachycujú tepelné a tlakové krivky rôznych výluhov a ako vidieť, výluhy sa i v tomto smere rôznia.





34

Tabuľka VI.

Výluh Bé	H ₂ SO ₄ g/l	t°C	Doba ohrevania pri teplote °C	Výťažok v % na sušinu
5.8	12.6	173	2 hod.	95—100
15	¹⁾	130—140	1	95—100
22	²⁾	140—150	1	95—100
10	7.2	150	1	87.4
15	7.2	150	1	87
10	14.6	150	2	95—100
15	14.6	150	2	95—100
21	14.6	150	1	95—100
24	14.6	150	1	95—100
30 odvápnenny	bez kyseliny	136	1	95—100
30 neodvápnenny	bez kyseliny	136	1	95—100

¹⁾ 7 Bé výluh (100 ccm plus 1.8 g H₂SO₄) po vysrážaní CaSO₄ a odfiltrovaní zistená H₂SO₄ : 5.1 g/l potom zahustená na 15 Bé.

²⁾ 7 Bé výluh (100 ccm plus 1.4 g H₂SO₄) po vysrážaní CaSO₄ a odfiltrovaní zistená H₂SO₄ : 3.5 g/l potom zahustená na 22 Bé.

C. Závislosť vylučovania organickej hmoty od hustoty výluhu.

K predošlým závislostiam pristupuje ešte vplyv hustoty výluhu. Tento nie je ešte natoľko znateľný. So stúpajúcou hustotou výluhu veľmi pomaly klesá potrebná prísada H₂SO₄ až ku 30°Bé, kedy výluh odvápnenny i neodvápnenny sa sráža i bez prídania kyseliny. Organická hmota vylúčená zo zahustených výluhov už od 15°Bé má celkom iný vzhľad. Je leskle čierna, silne pórovitá (veľká nasiaklivosť), po vysušení krehká.

Podľa Schwalbeho (21) by sa dalo usudzovať, že zahustením výluhu stúpne obsah solí a ich vplyvom nastane zuhoľnate-

nie hmoty. Že však nejde o zuhoľnatenie hmoty, svedčí to, že hmota farbí vodu a nestráca svoju schopnosť vymeňovať kationy. Musí se teda kondenzácia diať trochu odlišne a je pravdepodobne kombinovaná kondenzáciou s furfurolom, ktorý tu vplyvom zahustenia vo väčšej miere vzniká.

Klesanie koncentrácie kyseliny sírovej pomerne ku zahusteniu výluhu nie je celkom lineárne, pretože 24 Bé a 30 Bé výluh už kondenzuje aj bez pridania kyseliny za tých istých podmienok (viď tab. VII.).

D. Vliv iných kyselín a katalyzátorov.

Z ostatných kyselín, ktoré sme mali k dispozícii, skúšali sme účinok týchto na kondenzovanie a prišli sme k týmto výsledkom:

Kyseliny anorganické: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Organickú hmotu vylučujú: HCl, HNO}_3 \\ \text{Nevylučujú: kyselina fosforečná, boritá} \\ \text{a fluorokremičitá.} \end{array} \right.$

Kyseliny organické: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Org. hmotu vylučujú: kyselina oxálová} \\ \text{(fenol).} \\ \text{Nevylučujú: kyselina mravčia, octová} \\ \text{a vinná.} \end{array} \right.$

Tabuľka VII.

Výluh Bé	Kyselina	Množstvo na 100 ccm výluhu ccm	°C	Doba hod.	Výťažok v % na sušinu
7.2	HCl konc.	1	150—165	2	32
7.2		2	150—165	2	39
28		0.6	150	2	95
7.2	HNO ₃ konc.	2	150—170	1	95
7.2	oxálová	2 g	150	2	30
7.2		4 g	148	1	95
7.2		2 g	160	1	75

V snahe nahradit kyseliny alebo zosilnit ich katalitický účinok vyskúšali sme celý rad kationtov v koncentrácii 0.4—0.5 g na 100 ccm výluhu, a to tak, že sme použili takú koncentraciu kyseliny sírovej (0.7 g na 100 ccm), pri ktorej sa výluh ešte veľmi slabo srážal. Zo všetkých použitých kationtov osvedčily sa jedine AlCl₃, CrCl₃, SnCl₂. Ich účinok pri kondenzácii z 0.7 g H₂SO₄ na 100 ccm výluhu a 0.2 g katalyzátoru bol 100%ný na výťažok. Aj samotné katalyzátory dávaly dobré výťažky (50—70%) v koncentrácii 0.4 g na 100 ccm a z nich najlepšie SnCl₂.

Tak isto vyskúšali sme všetky kationty a anionty v rôznych koncentraciách, či nepôsobia ako katalyzačné jedy. Zjavný je jedine účinok SO₃“ Pridanie malého množstva Ca(HSO₃)₂ — sulfi-

tového lúhu, ukazuje na negatívny účinok SO_3'' a nie Ca'' keďže rovnaké množstvo CaCO_3 sa chovalo indiferentne a kondenzáciu nijako nebrzdilo. (Ca'' do hranice, kedy ešte zostáva potrebná voľná H_2SO_4 .)

V pokračovaní našej práce budeme sa snažiť ešte širšie ozrejmiť všetky súvislosti a zachytiť podmienky rozdielneho chovania rôznych výluhov vzhľadom na varenie celulózy.

S ú h r n.

V prvej časti referátu o vysrážaní org. hmoty zo sulfitového výluhu autori rozvádzajú teoreticky i technologicky spôsob vysrážania kyselinami, tepelné podmienky, vplyv katalyzátorov, závislosť od hustoty výluhu a koncentrácie užitých kyselín. Pokračuje sa v detailnom skúmaní jednotlivých fáz reakcie a jej splodín u rozličných druhov sulfitových výluhov.

L i t e r a t ú r a

1. **H. Kraft:** Ueber die Sulfonierungsvorgänge und Sulfonierungsprodukte bei der Sulfitzellstoffkuchung. Thomas & Hubert, Weida in Thür., 1928. — 2. **Schwelbe—Becker:** Angew. Chemie, **32**, 229 (1919); Vogel (7). — 4. **A. M. Partanský—H. K. Benson:** Pap. Tr. Jour. No 7, Febr. 81 (1936). — 5. **A. Heiduschka—E. Munds:** Z. Angw. Chem. **42**, 11 (1929); P. T. J. **7**, 81 (1936). — **E. Hägglund—Johnson:** Svenska Kem. Tid. **41**, 55 (1929); P. T. J. **7**, 81 (1936). — 7. **H. Vogel:** Sulfitzellstoff-Ablauge u. ihre Verwertung, Stuttgart, Enke, 1939. — 8. **A. Schrohe:** Pap. Fabr. 241, 1928; **F. Müller:** Papierfabrikation, III. Aufl. Günter-Staib, Biberach, 1940. — 9. **W. Schmid:** Pap. Fabr. 573 (1930). — 10. **H. K. Benson:** Pap. Tr. Jour. Nr **20**, 229 (1932). — 11. **Werth:** Zellst. u. Pap. 10, 456 (1936). — 12. **K. Freudenberg:** Pap. Fabr. **4**, 34 (1938). — 13. **W. Fuchs:** Die Chemie des Lignins, Springer, Berlin, 1926. — 14. **K. Freudenberg:** Tanin, Cellulu, Lignin, Berlin, 1934. — 15. **E. Hägglund:** Zellst. u. Pap. **12**, 570 (1936). — 16. **P. Klasson:** Ber. **53**, 1864 (1920); P. T. J. **7**, 81 (1936). — 17. **P. Klasson—E. Hägglund:** Woch. f. Papf. **18**, 429 (1931). — 18. **G. Racky:** Pap. Fabr. **18/19**, 121 (1941). — 20. **O. Kress—E. H. Voigtman:** P. T. J., Aug. **17**, 73 (1933). — 21. **Patentliteratur:** Zellst. u. Pap. **10**, 456 (1936). — 22. **Brauns—Buchanan:** P. T. J. **21**, 230 (1946). — 23. **Willstätter:** Ber. **46(II)**, 2401 (1913); Pap. Fabr. **34**, 287 (1939). — 24. **Hägglund:** Holzchemie, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1928. — 25. **Hilpert:** Ber. **70**, 209 (1937); **K. Götze:** Kunstseide u. Zellwolle, Springer, Berlin, 1940.