

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (XV) VPLYV XYLÓZY NA ROZKLAD ROZTOKOV KYSLIČNÍKA SIRIČITÉHO

IVAN SLÁVIK

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

Z cukrov vznikajúcich pri sulfitovej várke z drevnej suroviny sme doteraz preskúmali len účinok glukózy na rozklad roztokov kysličníka siričitého pri zahrievaní na teploty sulfitovej várky [1—3]. Xylány sú dôležitou zložkou drevných surovín, najmä listnatého dreva a jednoročných rastlín. Ich hydrolyzou vzniká pri sulfitovej várke xylóza, ktorá bude istotne ovplyvňovať oxydačno-redukčné reakcie pri várke, a to odlišne od glukózy, lebo pri jej zahrievaní v kyslom prostredí vzniká furfural. Podľa našej práce [4] ovplyvňuje tento veľmi výrazne rozklad kysličníka siričitého pri podmienkach zodpovedajúcich koncu várky. Preto možno očakávať, že vplyv xylózy sa prejaví jednak rovnako ako vplyv glukózy, jednak ako vplyv furfuralu. O pôsobení xylózy na varné roztoky sa v takomto zmysle v známej literatúre nič nena-chádza.

Experimentálna časť

Roztoky kysličníka siričitého s prísadou xylózy sme zahrievali v zatavených sklenených rúrkach, vložených do autoklávu s vodou, po dobu 3½ hodiny na 150 °C tak, ako sme opísali v predchádzajúcej práci [1]. Takisto sme analyzovali aj roztoky po zahrievaní. Polytionáty, ako tetracionát, sme určovali vo všetkých skúškach. Vzniknutý furfural sme dokazovali kvalitatívne floroglucínom v prostredí kyseliny soľnej. V jednom prípade sme ho určili aj kvantitatívne po vydestilovaní vodnou parou bromid—bromátovou metódou. Výsledky pokusov sú v tab. 1.

Netlmené roztoky po zahrievaní boli čiernej farby, práve tak ako s priamou prísadou furfuralu. S floroglucínom v prostredí kyseliny soľnej sa z roztokov vylučovalo značné množstvo čiernej zrazeniny. V jednom prípade, kde sme furfural určili kvantitatívne, zistili sme ho v množstve zodpovedajúcom asi 1/6 pridanej xylózy.

Stupeň rozkladu je tu oniečo vyšší než s glukózou pri rovnakých podmienkach.

Tlmené roztoky dávali po zahrievaní len slabé zelené zafarbenie s floroglucínom a s kyselinou solnou a až po dlhšom čase sa vylúčilo niečo čiernej zrazeniny. So stúpajúcou počiatočnou koncentráciou kysličníka siričitého sa táto reakcia stávala silnejšou a postupne sa vylučovalo viac čiernej zrazeniny za kratšiu dobu. Stupeň rozkladu je aj tu vyšší než s glukózou za rovnakých podmienok. Farba roztokov po zahrievaní bola len málo tmavšia ako pôvodne, avšak so stúpajúcou počiatočnou koncentráciou kysličníka siričitého sa stávala intenzívnejšou.

Pomer kyseliny sírovej k „voľnej“ síre v zahrievaných netlmených roztokoch ukazuje aj tu na mierny oxydačný vplyv xylózy, podobne ako je to s prísadou furfuralu. V tlmených roztokoch je tu vyslovene redukčný vplyv xylózy rovnako ako s prísadou glukózy.

V množstve nerozložených redukujúcich cukrov určených po vyhnaní furfuralu vodnou parou je podstatný rozdiel oproti glukóze: v netlmených roztokoch poklesli redukujúce cukry viac než v tlmených roztokoch.

Tabuľka 1
Vplyv xylózy na rozklad roztokov kyslíčnika siričitého pri 3 1/2 hodinovom zahrievaní na 150 °C 1 g/dl xylózy

Pokus č.	Roztok pred zahrievaním		Roztok po zahrievaní											
	g/dl SO ₂	g/dl NaOH	g/dl SO ₂	g/dl H ₂ SO ₄	g/dl S ₂ O ₃ ²⁻	g/dl S ₄ O ₆ ²⁻	g/dl S	g/dl redu- kujú- cich cukrov	g/dl furfu- ralu	S : H ₂ SO ₄	% pokles SO ₂	Súčet síry ako SO ₂	Farba roztoku	
1	3,17	0	1,20	0,973	0,076	0,025	0,103	—	0,096	1	7,48	47,0	2,54	čierny
2	3,87	0	1,94	1,685	0,092	0,101	0,141	0,13	—	1	8,91	49,9	3,54	čierny
3	1,98	0,8	1,01	0,481	0,305	0,170	0	0,17	—	1	2,19	49,0	1,73	žltý
4	2,72	0,8	0,52	0,734	0,274	0,313	0,128	0,32	—	1	2,80	79,7	2,27	žltý
5	3,90	0,8	1,23	1,932	0,112	0,280	0,336	—	—	1	4,51	68,5	3,29	jasnohnedý

Keď sme pri týchto pokusoch prepočítali novovzniknuté formy síry na kyslíčnik siričitý a pripočítali zvyšok SO₂ v roztoku, bol súčet v netlmených roztokoch a v tmlených s vyšším počiatočným obsahom SO₂ o niekoľko desiatich percenta nižší než pôvodný obsah kyslíčnika siričitého pred zahrievaním. To isté sme svojho času pozorovali aj s prísadou furfuralu, nie však s prísadou glukózy. Predpokladáme, že nezistené množstvo SO₂ sa spotrebovalo na sulfonáciu. V predchádzajúcej práci [4] sme dokázali, že v prípade čierneho kondenzačného produktu z furfuralu ide skutočne o látku povahy sulfokyseliny. Bolo treba ešte preskúšať, či aj v tmlených roztokoch s prísadou xylózy možno dokázať látky obsahujúce síru sulfonicky viazanú.

Pre takéto dokazovanie môže slúžiť rozpustnosť vápenatých alebo bárnatých solí vzniknutých sulfokyselin a odštiepovanie chemicky viazanej síry po oxydačnom odbúraní. Takéto rozpustné soli však dávajú aj tiosírany a polytionáty a oxydáciou vzniká z nich kyselina sírová. Preto bolo potrebné nájsť spôsob, ako ich z roztokov odstrániť, keďže najmä v zahrievaných tmlených roztokoch sú prítomné v značných množstvách. Jednoduché povarenie roztokov, spomínané v literatúre [5], nestačí na ich rozloženie. Ani za dosť spoľahlivý sme nepokladali spôsob, ktorý použil E. Adler [6], t. j. ponechať ich spolu so sulfokyselinami a ich analyticky zistené množstvo odpočítat.

Presný postup na odstraňovanie tiosíranov a polytionátov opíšeme na inom mieste. Tu uvedieme len toľko, že na ich odstránenie, resp. rozloženie v roztokoch sa osvedčili tieto metódy:

1. zahrievanie roztokov s roztokmi síranu strieborného alebo ortuťnatého,
2. oddeľovanie na základe rôznej rozpustnosti vápenatých solí tiosíranov a polytionátov na jednej strane a organických sulfokyselin na druhej strane v metanole.

Zistili sme, že tmlené roztoky po zahrievaní skutočne obsahujú organické sulfokyseliny, pravdepodobne sulfónovanú xylózu.

Diskusia

Pôsobenie xylózy na rozklad kyslíčnika siričitého pri zahrievaní jeho vodných roztokov na teploty zodpovedajúce podmienkam

sulfitovej várky je očividne analógiou pôsobenia jednak hexóz (glukózy), jednak furfuralu. V tlmeneých roztokoch pôsobí xylóza podobne ako glukóza v tom, že redukuje kyslíčnik siričitý za vzniku tiosíranov a polytionátov, ktoré po určitom nahromadení spôsobujú rýchlu, autokatalytickú fázu rozkladu. Xylóza sa pritom oxyduje na kyselinu xylónovú [7, 8] podobne ako glukóza na kyselinu glukónovú. Je tu však rozdiel oproti glukóze v tom, že zo xylózy vzniká aj sulfónová xylóza, kým z glukózy pri takýchto podmienkach nevzniká sulfónovaný cukor.

Toto pozorovanie môže prispieť k osvetleniu javu, ktorý pozoroval E. Adler [6], že pri zahrievaní s varnou kyselinou vznikajú z holocelulózy sulfónované cukry, kým z glukózy nie. Pôvodom sulfónovaných cukrov môže byť práve xylánový podiel holocelulózy.

V netlmeneých roztokoch prebieha práve tak ako s glukózou dehydratácia, avšak prirodzene smerom na furfural, ktorý potom ďalej kondenzuje na tmavé produkty povahy sulfokyselín. Táto dehydratačná reakcia prebieha rýchlejšie než v prípade hexóz, takže rozklad cukru je veľmi značný a silnejší v netlmeneých roztokoch než v tlmeneých.

Podľa takéhoto chovania hexóz a pentóz možno uzatvárať aj na ich rozklad v priebehu sulfitovej várky. Hexózy sa budú rozkladať viac potiaľ, pokiaľ bude roztok dostatočne tlmeneý a zároveň pokiaľ teplota bude dostatočne vysoká, t. j. so silnejšie tlmeneou kyselinou, kde tlmiaci účinok zostane dostatočne vysoký až do konečnej fázy várky. Naproti tomu pentózy sa budú rozkladať najviac v konečnej fáze, keď tlmiaci účinok dostatočne poklesne. V prípade várky listnatého dreva, kde do roztoku prechádza viac pentóz, bude sa žiadať silnejšie tlenie, aby sa rozklad pentóz a zároveň aj rozklad varnej kyseliny čo najviac oddialil.

Súhrn

Skúmal sa vplyv xylózy na rozklad kyslíčnika siričitého pri zahrievaní jeho vodných roztokov na teploty zodpovedajúce sulfitovej várke. Zistilo sa, že xylóza pôsobí v tlmeneých roztokoch podobne ako glukóza, t. j. redukuje kyslíčnik siričitý na tiosírany a polytionáty, ktoré potom katalyticky urýchľujú rozklad. Na rozdiel od glukózy vzniká pritom nielen zodpovedajúca kyselina aldónová, ale aj sulfónovaný cukor. V netlmeneých roztokoch dehydruje sa xylóza na furfural, ktorý pôsobí ďalej takisto, ako keď sa do roztoku pridá ako taký, pričom vznikajú tmavé kondenzačné splodiny sulfokyselinovej povahy. Rozklad cukru je na rozdiel od glukózy intenzívnejší v netlmeneých roztokoch než v tlmeneých.

Uvažuje sa o rozklade hexóz a pentóz v jednotlivých fázach sulfitovej várky podľa miery tlenia varnej kyseliny.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (XV) ВЛИЯНИЕ КСИЛОЗЫ НА РАЗЛОЖЕНИЕ РАСТВОРОВ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

ИВАН СЛАВИК

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

Было исследовано влияние ксилозы на разложение сернистого ангидрида при нагревании его водных растворов до температуры, соответствующей сульфитной варке. Было обнаружено, что ксилоза действует в приглушенных растворах как глюкоза, т. е. восстанавливает сернистый ангидрид на тиосульфаты, полиитонаты, которые потом каталитически ускоряют разложение. В отличие от глюкозы получается при том не только соответствующая альдоновая кислота но также и сульфонируемый сахар. В неприглушенных растворах ксилоза дегидрируется на фурфурал, который далее действует так, как бы он сам был придан в раствор, с получением темных конденсационных продуктов, сульфокислотного характера. Разложение сахара в отличие от глюкозы проходит интенсивнее в неприглушенных, чем в приглушенных растворах.

Обсуждается о процессе разложения гексоз и пентоз в отдельных фазах сульфитной варки на основании степени приглушения варочной кислоты.

Поступило в редакцию 26. 1961 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (XV) EINFLUSS DER XYLOSE AUF DIE ZERSETZUNG VON SCHWEFELDIOXYDLÖSUNGEN

IVAN SLÁVIK

ČSAV, Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Der Autor untersuchte den Einfluss der Xylose auf die Zersetzung des Schwefeldioxyds beim Erhitzen von dessen wässerigen Lösungen auf Temperaturen, welche der Sulfitkochung entsprechen. Es wurde festgestellt, dass Xylose in gepufferten Lösungen ähnlich wie Glucose wirkt, d. i. sie reduziert Schwefeldioxyd zu Thiosulfaten und Polythionaten, welche sodann die Zersetzung katalytisch beschleunigen. Zum Unterschied von Glucose entsteht dabei nicht nur die entsprechende Aldonsäure, sondern auch sulfonierter Zucker. In ungepufferten Lösungen wird Xylose zu Furfural dehydriert und dieses wirkt weiter in gleicher Weise so, als hätte man es zur Lösung als solches hinzugegeben, unter Bildung dunkler Kondensationsprodukte von Sulfosäure-Charakter. Die Zersetzung des Zuckers vollzieht sich zum Unterschied von Glucose intensiver in ungepufferten als in gepufferten Lösungen.

Man zieht die Zersetzung der Hexosen und Pentosen in den einzelnen Phasen der Sulfitkochung in Betracht, je nach dem Mass der Pufferung der Kochsäure.

In die Redaktion eingelangt den 26. 5. 1961

LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. zvesti 12, 703 (1958). — 2. Slávik I., Chem. zvesti 14, 129 (1960).
- 3. Slávik I., Chem. zvesti 14, 215 (1960). — 4. Slávik I., Chem. zvesti 13, 621 (1959).
- 5. Hägglund E., Ber. 62, 437 (1929). — 6. Adler E., Svensk Papperstidn 49, 539 (1946).
- 7. Hägglund E., Ber. 62, 84 (1929). — 8. Menzinsky G., Ber. 68, 822 (1935).

Do redakcie došlo 26. 5. 1961

Adresa autora:

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.