

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (VI) O ROZKLADE VARNEJ KYSELINY PRI VYŠŠÍCH TEPLOTÁCH ZA SPOLUPÔSOBENIA CUKROV

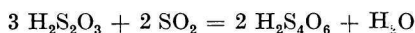
IVAN SLÁVIK

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

O rozklade vodných roztokov kysličníka siričitého pri vyšších teplotách je dávno známe [1], že prebieha vnútornou oxydačno-redukčnou reakciou podľa rovnice



pričom vznikajúca síra ihneď ďalej reaguje s kyselinou siričitou za vzniku $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Z tejto sa ďalšou dosiaľ neobjasnenou reakciou tvoria polytionáty, prakticky len tetratonát [2]. Vznik tohto by bolo možné vyjadriť rovnicou



Pri sulfitovej várke sa však nikdy nevyskytuje zahrievanie samotného roztoku kysličníka siričitého, ale vždy sú vo varnej kyseline prítomné rozličné rozpustené látky, pôvodom z drevnej suroviny, ktoré rozklad varnej kyseliny ovplyvňujú. Z týchto rozpustených látok najdôležitejšiu úlohu majú rozličné cukry, vznikajúce hydrolýzou hemicelulóзовého a celulóзовého podielu drevnej suroviny.

O reakcii cukrov s roztokom kysličníka siričitého pri vyšších teplotách sa často hovorí ako o katalýze rozkladu cukrami. Skutočnosť, že tu nejde o typický katalytický účinok, vyplýva z toho, že cukry sa zrejme nejakým spôsobom priamo zúčastňujú reakcie, pričom sa rozkladajú. E. Hägglund [3] už r. 1929 zistil, že pri zahrievaní glukózy vo varnej kyseline vzniká kyselina *d*-glukónová. Podobne G. Menzinsky [4] dokázal vznik kyseliny xylónovej zo xylózy. Hägglund vysvetľuje tvorbu aldónových kyselín z cukrov ako oxydáciu kysličníkom siričitým, ktorý sa pritom redukuje podľa súhrnnej schémy:



M. G. Eliašberg [5] naproti tomu dospel k názoru, že cukry pri sulfitovej várke pôsobia samy oxydačne a redukujú sa na tmavé kondenzačné produkty za vzniku kyseliny sírovej zo siričitanov. E. Adler [6] predpokladá pri sulfitovej várke štiepenie hexózy na triózy a cez tieto na metylglyoxal.

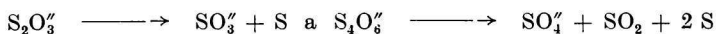
Isté je, že cukry urýchľujú sulfitovú várku, ak sú prítomné vo varnej kyseline už pred várkou, a môžu spôsobiť až čiernu várku. Pritom sa značná časť cukrov rozkladá na produkty, ktoré sú z hľadiska využitia cukrov, napr. kvasením, bezcenné. Zatiaľ však nie je dostatočne objasnené, aké produkty vlastne vznikajú rozkladom cukrov a ako vplyvávajú podmienky zahrievania na

tento rozklad. Z Hägglundových prác vyplýva, že rozklad cukrov je intenzívnejší vo varných kyselinách s vyšším obsahom zásady [7], podľa čoho možno uzatvárať, že rozklad cukrov závisí v značnej miere od acidity varnej kyseliny.

Hägglund skúmal vplyv varnej kyseliny na glukózu pri pomerne vysokom obsahu zásady (1 % Na₂O) a pri pomerne nízkej teplote (130 °C) po dlhú dobu (6—7 hod.). Takéto podmienky sú pri sulfitovej várke najmä viskózovej celulózy nepravdepodobné. Väčšie množstvo cukrov bude vo varnej kyseline prítomné až ku koncu várky, keď prevažná časť zásady je už viazaná na lignín vo forme nerozpustnej soli kyseliny lignínsulfónovej alebo je viazaná na rozpustnú kyselinu lignínsulfónovú a keď vznikom kyseliny sírovej stúpne acidita varnej kyseliny oproti pôvodnej dosť značne. Aj koncentrácia kyslíčnika siričitého býva tu iná, ako použil Hägglund (asi 4 % celkového SO₂), vo väčšine prípadov bude značne nižšia. Konečné teplota pri varení viskózovej celulózy bude v štádiu dovárania až 145—150 °C. Pre objasnenie otázky, akú úlohu majú cukry pri dovárani napr. viskózovej celulózy, treba teda skúmať ich chovanie v roztokoch kyslíčnika siričitého s nižším alebo nijakým obsahom zásady, pri vyššej teplote, s nižším celkovým obsahom SO₂ a po kratšiu dobu.

V našej práci sme si vytýčili za úlohu objasniť vzájomné pôsobenie varnej kyseliny a glukózy pri takýchto podmienkach, pričom sme chceli nájsť odpoveď na otázku, či cukor pôsobí ako redukčné alebo oxydačné činidlo. Súčasne sme sa pokúsili zistiť prípadné ďalšie rozkladné produkty glukózy.

Pre posúdenie, či ide o redukčný alebo oxydačný vplyv, vychádzali sme z rovnice (1), podľa ktorej by pri samooxydácii varnej kyseliny pomer váhových množstiev síry a kyseliny sírovej mal byť vždy 1 : 6,1. Ak by bolo prítomné redukčné činidlo, muselo by vzniknúť pomerne viac síry a naopak, za prítomnosti oxydačného činidla muselo by vzniknúť viac kyseliny sírovej. Pritom za voľnú síru treba pokladať nielen síru vylúčenú v elementárnej forme, ale aj síru viazanú v tiosíranoch a polytionátoch a uvoľnitelnú podľa schémy



Pomer vzniknutej kyseliny sírovej treba teda vzťahovať na súčet voľnej síry vo všetkých troch formách.

Experimentálna časť

Roztoky kyslíčnika siričitého sme za prítomnosti glukózy zahrievali rozličným spôsobom, a to:

a) v zatavených sklenených rúrkach o obsahu asi 40 ml, vložených do autoklávu s vodou, ktorý sme vyhriali na teplotu pokusu,

b) v sklenej kadičke, vlozenej do autoklávu s tou istou varnou kyselinou ako v kadičke, pričom sme nástavec pre teplomer na príklope autoklávu obalili hrubou skúmavkou naplnenou vodou, aby obsah kadičky vôbec neprišiel do styku s kovovým materiálom,

c) priamo v autokláve, keď išlo o časové sledovanie rozkladnej reakcie.

Varnú kyselinu sme pripravovali a plnili do autoklávu a do sklenených nádob pod atmosférou dusíka, aby sme vylúčili oxydáciu vzdušným kyslíkom.

Vyhriatie autoklávu na pokusnú teplotu trvalo $1\frac{1}{2}$ —2 hod. Po ukončení zahrievania sme sklené rúrky nechali vychladnúť a potom sme ich otvorili na analyzovanie. Pri varení v autokláve, či už v kadičke alebo priamo, sme odplynili do sodného lúhu a titrovaním sme zistili prejdený kyslíčník siričitý. Obsah autoklávu sme po vychladnutí analyzovali.

Okrem obvyklej titračnej metódy na stanovenie siričitanov a gravimetrickej metódy na stanovenie síranov sme pri analýze postupovali týmito spôsobmi:

Tiosírany sme určovali metódou formaldehydovou [8].

Elementárnu síru sme zistovali zo sklenených rúrok odfiltrovaním cez filtračný téglik a vypálením po vysušení a zvážení. Pri väčšom množstve pokusov v autokláve sme síru odfiltrovali cez papier, vysušili a potom do úplného rozpustenia extrahovali chloridom uhličitým na Soxhletovom prístroji. Po odparení rozpúšťadla sme síru vážili v banke ako takú.

Pre polytionáty sme nemohli použiť ani jednu zo známych titračných metód, lebo tieto nedávali dostatočne presné a reprodukovateľné výsledky pre náš účel. Preto sme postupovali tak, že sme roztoky neutralizovali uhličitanom bárnatým, potom vo filtráte znovu určili siričitaný, tiosírany a sírany vo forme síranu sodného a oxydáciou peroxydom vodíka v alkalickom prostredí za varu sme celý obsah síry previedli na sírany. Po odpočítaní podielu pripadajúceho na zistený obsah týchto foriem síry sme zvyšok prepočítali na tetratiónt a tento ďalej na uvoľniteľnú síru.

Redukujúce cukry sme určovali metódou Fehling—Bertrandovou. Okrem toho z veľkých skúšok v autokláve sme zistovali množstvo skvasiteľnej glukózy neutralizovaním 1 litra uhličitanom bárnatým, kvasením, až úplne prestal vývoj kyslíčníka uhličitého, potom vydestilovaním asi 300 ml a opätovným predestilovaním tohto podielu s prísadou lúhu do objemu 100 ml. Zo špecifickej váhy tohto destilátu sme vypočítali množstvo vzniknutého etanolu, ako aj skvasiteľnej glukózy.

Najprv sme roztoky s odstupňovaným obsahom SO_2 (bez obsahu zásady) s prísadou 10 g/l glukózy zahrievali $3\frac{1}{2}$ hod. na 150°C ; na porovnanie sme urobili pokusy aj bez uvedenej prísady glukózy (tab. 1).

Pri týchto pokusoch sme neurčovali uvoľniteľnú síru odpovedajúcu polytionátom a do ohľadu sme brali len elementárnu síru a síru uvoľniteľnú z tiosíranov. Pomer takto vypočítanej síry a kyseliny sírovej bol vo všetkých prípadoch pomerne blízky teoretickému (1 : 6,1) bez ohľadu na prísadu glukózy a na koncentráciu SO_2 .

Pri najnižšej koncentrácii kyseliny je tu len veľmi nepatrný rozdiel v rozsahu rozkladu medzi kyselinami s prísadou glukózy a bez nej, avšak so stúpajúcou koncentráciou tento rozdiel podstatne stúpa.

Elementárna síra sa vylúčila vo všetkých prípadoch, a to vždy viac s prísadou glukózy, kým tiosírany boli s touto prísadou vyššie až pri vyšších koncentráciách SO_2 v roztoku.

Ďalej sme zahrievali kyselinu strednej koncentrácie a s tou istou prísadou glukózy v zatavených rúrkach priebehom $3\frac{1}{2}$ hod. na 150°C s odstupňovanou prísadou NaOH ako zásady. Výsledky sú v tab. 2.

Ani tu sme nebrali do úvahy síru uvoľniteľnú z polytionátov. Avšak aj tu je pomer celkovej uvoľniteľnej síry a kyseliny sírovej vo všetkých prípadoch blízky teoretickému.

Rozklad SO_2 bol najvyšší pri strednom obsahu zásady (0,6 % NaOH). Elementárna síra sa vylúčila len do 0,6 % NaOH; pri 1 % už nie. Naproti tomu tiosírany silne stúpali so stúpajúcim obsahom zásady.

Tabuľka 1

Zahrievanie roztoku SO₂ bez zásady, s prísadou glukózy a bez prísady, 3 ½ hod. na 150 °C v zatavených rúrkach

Pokus č.	Kyselina		Po zahrievaní						
	% SO ₂	g/l glukózy	% SO ₂	% H ₂ SO ₄	% S ₂ O ₃	% element. síry	% pokles SO ₂	Uvolniteľná S:H ₂ SO ₄	Farba roztoku
1/1	2,62	10,0	1,60	0,85	0,123	0,083	39,0	1:7,2	jasnohnedá
1/2	2,65	—	1,69	0,72	0,123	0,066	37,7	1:7,15	bezfarebná
1/3	5,33	10,0	3,10	1,60	0,134	0,175	41,8	1:7,5	jasnohnedá
1/4	5,30	—	3,56	1,21	0,114	0,138	32,8	1:7,1	bezfarebná

Tabuľka 2

Zahrievanie roztoku SO₂ s odstupňovaným obsahom zásady a s prísadou glukózy 3 ½ hod. na 150 °C v zatavených rúrkach

Pokus č.	Kyselina			Po zahrievaní							
	% SO ₂	% NaOH	g/l glukózy	% SO ₂	% H ₂ SO ₄	% S ₂ O ₃	% element. síry	% pokles SO ₂	Uvolni- teľná S:H ₂ SO ₄	g/l reduk. cukrov	Farba roztoku
2/1	4,43	—	10,0	2,84	0,924	0,084	0,10	36,0	1:7,45	6,9	jasnohnedá
2/2	4,55	0,20	10,0	2,60	1,222	0,110	0,124	42,8	1:7,25	6,5	jasnohnedá
2/3	4,52	0,60	10,0	2,12	1,568	0,381	0,134	53,1	1:6,50	4,4	bezfarebná
2/4	4,41	1,0	10,0	2,48	1,270	0,610	—	43,7	1:7,35	3,6	bezfarebná

Tabuľka 3

Zahrievanie roztoku SO₂ s vysokým obsahom zásady, s prísadou glukózy a bez prísady, 3 1/2 hod. na 150 °C v zatavených rúrkach

Pokus č.	Kyselina			Po zahrievaní							
	% SO ₂	% NaOH	g/l glukózy	% SO ₂	% H ₂ SO ₄	% S ₂ O ₃ ²⁻	% element. síry	% pokles SO ₂	Uvolni- teľná S:H SO ₄	g/l reduk. cukrov	Farba roztoku
3/1	3,22	1,0	—	3,02	0,168	0,095	—	6,6	1:6,15	—	bezfarebná
3/2	3,19	1,0	10,0	1,97	0,511	0,504	—	39,3	1:3,55	4,26	bezfarebná

Tabuľka 4

Zahrievanie roztoku SO₂ s rôznym obsahom zásady a s prísadou 10 g/l glukózy po rôznu dobu pri 150 °C v autokláve

Pokus č.	Kyselina			Po zahrievaní										
	% SO ₂	% NaOH	Doba zahrievania hod.	% SO ₂	% H ₂ SO ₄	% S ₂ O ₃ ²⁻	% ele- ment. síry	g/l reduk. cuk- rov	g/l liehu	pH	% pokles SO ₂	% uvolniteľnej síry z S ₄ O ₈ ²⁻	Uvolniteľná S:H ₂ SO ₄	Farba roztoku
4/1	1,80	0,8	5 1/2	0,96	0,25	0,35	—	2,29	0,50	2,5	46,5	0,038	1:1,82	bezfarebná
4/2	3,04	0,8	4	1,12	1,41	0,13	0,22	3,06	1,61	1,8	43,2	0,015	1:5,20	jasnohnedá
4/3	3,96	0,8	3 1/2	1,60	2,14	0,08	0,25	4,90	1,56	1,7	59,7	0,050	1:6,60	jasnohnedá
4/4	2,40	—	5	1,22	1,15	0,05	0,11	6,88	2,50	1,4	49,1	0,069	1:6,11	hnedá

Redukujúce cukry klesali so stúpajúcim obsahom zásady, glukóza sa teda viac rozkladala pri nižšej acidite.

Pri týchto pokusoch vzniklo vždy tolko kyseliny sírovej, že stačila viazať aj najvyššiu prísadu zásady. Pomery ku koncu zahrievania boli teda podobné ako pri zahrievaní kyseliny bez zásady. Preto sme v ďalšom znížili koncentráciu SO_2 v roztoku, inak sme však postupovali presne tak ako v predchádzajúcich pokusoch (tab. 3).

Aj tu sa prejavil podstatne vyšší rozklad s prísadou glukózy ako bez nej, avšak vzniknutá kyselina sírová nestačila viazať prítomnú zásadu. Elementárna siera sa nevytlúčila a obsah tiosíranov s prísadou glukózy bol taký vysoký ako v predchádzajúcich pokusoch. Podstatný rozdiel oproti predchádzajúcim pokusom je však v pomere vzniknutej uvoľniteľnej síry a kyseliny sírovej. S glukózou vzniklo približne len polovičné množstvo kyseliny sírovej, než by odpovedalo uvoľniteľnej síre. Pri týchto podmienkach možno teda predpokladať redukujúci vplyv glukózy.

V ďalších pokusoch sme zahrievali väčšie množstvá kyseliny v autokláve priamo alebo vo vloženej sklenej kadičke. Teplota bola vždy 150°C , doba bola rôzna podľa postupujúceho rozkladu kyseliny. Z týchto pokusov uvedieme len konečný výsledok sledovania rozkladu, ostatné pozorovania opíšeme na inom mieste (tab. 4).

Tu sme určovali vždy aj uvoľniteľnú síru pripadajúcu na tetratonát. V pomere celkovej uvoľniteľnej síry a kyseliny sírovej je bráný zreteľ aj na toto množstvo.

Prvý pokus bol s veľmi nízkym obsahom kyslíčnika siričitého a s vyšším obsahom zásady. Tu sa potvrdili všetky pozorovania z tab. 3, pokus 1. Elementárna siera sa nevytlúčila, obsah tiosíranov zostal vysoký, rozklad glukózy postúpil veľmi ďaleko a konečne vzniklo podstatne menej kyseliny sírovej, než by odpovedalo síre uvoľniteľnej z tiosíranu a tetratonátu.

Druhý pokus znamenal vyššiu koncentráciu SO_2 , tak aby vzniknutá kyselina sírová stačila viazať prítomnú zásadu. Tu sa vylúčilo značné množstvo elementárnej síry, tiosíranu podstatne poklesli, rozklad glukózy postúpil značne ďaleko. Pomer vzniknutej kyseliny sírovej a uvoľniteľnej síry zostal niečo málo pod teoretickým.

Tretí pokus znamenal ďalšie zvýšenie obsahu SO_2 , ináč s rovnakým obsahom zásady ako v predchádzajúcom pokuse. Rozklad tu šiel za kratšiu dobu ďalej, vzniklo viac elementárnej síry a kyseliny sírovej, avšak obsah tiosíranu ešte viac poklesol. Pomer uvoľniteľnej síry a kyseliny sírovej je niečo nad teoretickým.

Štvrtý pokus sa robil s nízkym obsahom SO_2 a bez zásady v roztoku. Vzniklo pomerne mnoho elementárnej síry a kyseliny sírovej, avšak obsah tiosíranov bol veľmi nízky. Pomer uvoľniteľnej síry a kyseliny sírovej sa rovnal teoretickému.

Pri pokusoch bez pridania zásady do kyseliny, ale aj pri tých, kde prítomnú zásadu stačila viazať vznikajúca kyselina sírová, prejavilo sa viac-menej intenzívne hnedé sfarbenie roztoku po zahrievaní. To by poukazovalo na možnosť rozkladu za tvorby kondenzačných produktov glukózy, aká prebieha napr. pri zahrievaní glukózy so silnou kyselinou solnou. Pri takýchto podmienkach nevzniká z glukózy kyselina glukónová, ale veľké množstvo kyseliny levulovej s 5-hydroxymetylfurfuralom ako prechodným stupňom. Pokúsili sme sa v roztokoch po zahrievaní dokazovať všetky tieto zlúčeniny, ktoré prichádzajú do úvahy ako rozkladné produkty glukózy, t. j. nielen kyselinu glukónovú, ale aj kyselinu levulovú, hydroxymetylfurfural a podľa Adlerovho tvrdenia aj metylglyoxal.

Kyselinu glukónovú sme zisťovali postupom, ktorý opísal E. Hägglund [3], a to povarením roztoku s uhličitanom vápenatým na rozloženie laktónu kyseliny glukónovej, zahustením filtrátu, vyžrážaním nadbytkom vápna, rozložením zrazeniny kyslíčnikom uhličitým a zrážaním zahusteného filtrátu 96 % etanolom. Kyselinu levulovú sme zisťovali

kvalitatívne reakciou na jodoform, ako aj farebnou reakciou s nitroprusidom sodným. Keďže obidve tieto reakcie dáva aj metylglyoxal, pátrali sme po ňom pomocou 2,4-dinitrofenylhydrazínu postupom, ktorý opísal E. Adler [6]. Furalové zlúčeniny sme zisťovali roztokom floroglucínu.

Pokus 4/1 nedával reakciu na kyselinu levulovú s alkalickým jódom, ani na furalové zlúčeniny s floroglucínom. Zváženy vyžrážaný glukónan vápenatý odpovedal hodnote 0,092 % kyseliny glukónovej v roztoku.

Pokusy 4/2 a 4/3 tak isto neukazovali prítomnosť kyseliny levulovej ani furalových zlúčení. Kyseliny glukónovej sme zistili 0,021 %, resp. 0,013 %.

Pokus 4/4 dával silne pozitívnu reakciu s alkalickým jódom vylúčením bohatej zrazeniny jodoformu. S floroglucínom sa po niekoľkých hodinách vylúčila čierna zrazenina. S nitroprusidom sodným v alkalickom prostredí bolo pozorovať červené zafarbenie. Na zistenie, či tieto reakcie nepochádzajú z metylglyoxalu, vykonali sme jeho stanovenie v 250 ml roztoku destilovaním vodnou parou a zrážaním destilátu 2,4-dinitrofenylhydrazínom v 2 N-HCl. Odfiltrovaná zrazenina po vysušení, premytí benzénom a po extrakcii horúcim etanolom nezanechávala zväziteľný zvyšok.

Posledný pokus sme ešte dvakrát opakovali, pričom sme zahrievali roztok SO_2 o vyššej koncentrácii (4,66 % a 4,42 %) bez zásady priebehom $3\frac{1}{2}$ hod. na 150 °C. V obidvoch prípadoch bol výsledok skúšania roztoku taký istý ako pri pokuse 4/4.

Pri týchto pokusoch sme kyselinu glukónovú v roztokoch zahrievaných bez prítomnosti zásady nezistili, resp. zistili sme ju len v nepatrných stopách.

Diskusia

Ak sa pri vysokej teplote a vyššej acidite zahrieva roztok kysličníka siričitého za podmienok odpovedajúcich koncu sulfitovej várky, t. j. za prítomnosti redukujúcich cukrov, závisí vzájomné pôsobenie SO_2 a cukrov vo veľkej miere práve od acidity. Pri pH nad 2,0 prebieha vzájomné pôsobenie podľa dávnejšieho Hägglundovho názoru za vzniku kyseliny glukónovej, pričom okrem obvyklej samooxydácie SO_2 prebieha aj redukcia glukózou na elementárnu, resp. uvolnitelnú síru. Množstvo týchto foriem síry je tu preto vždy vyššie, akoby odpovedalo množstvu zistenej kyseliny sírovej, keby vznikala len samooxydáciou. Glukóza sa pri takýchto podmienkach rozkladá vo veľkej miere, čo vyplýva zo stanovenia redukujúcich cukrov, ako aj z množstva liehu získaného kvasením.

V roztokoch bez pridania zásady, kde sa pH po celú dobu pokusu pohybovalo pod 2,0, nie je pozorovateľné vzájomné oxydačno-redukčné pôsobenie SO_2 a cukru. Pomer súčtu uvolnitelných foriem síry a kyseliny sírovej kolíše tu len málo okolo hodnoty platnej pre vlastnú samooxydáciu kysličníka siričitého. Odchýlky od teoretickej hodnoty nie sú také, žeby ich nebolo možné pripísať nedostatočnej presnosti použitej metódy. Glukóza sa rozkladá omnoho menej ako pri vyšších pH a nevzniká z nej kyselina glukónová. Kvalitatívne skúšky poukazujú na rozklad za vzniku kyseliny levulovej s prechodným stupňom rozkladu 5-hydroxymetylfuralom. Tvorbu metylglyoxalu pri takomto roz-

klade nebolo možné dokázať. Z glukózy vznikajú pri rozklade tmavé kondenzačné produkty.

V roztokoch obsahujúcich zásadu, kde však pri várke vznikne toľko kyseliny sírovej, že pH poklesne pod 2,0, výsledok je medzi týmito dvoma prípadmi. Pomer síry a kyseliny sírovej sa blíži teoretickému, rozklad glukózy je strednej výšky a vznikajú z nej tmavé kondenzačné produkty. Kyselina glukónová je v roztoku prítomná v tým menšom množstve, čím nižšie je pH, a v roztoku nemožno dokázať ani kyselinu levulovú ani furalové zlúčeniny.

Možno to vysvetľovať dvojakým spôsobom: Jedna možnosť je, že glukóza sa v prvých štádiách várky, dokiaľ je pH vyššie, rozloží natoľko, že jej koncentrácia ku koncu už nestačí pre rozkladnú reakciu na kyselinu levulovú. Druhé možné vysvetlenie je, že pre vznik kyseliny levulovej nestačí pH 1,7---1,8, ale je potrebné pH asi 1,4 ako pri pokuse 4/4. Zatiaľ chýba vysvetlenie, prečo je pomer síry a kyseliny sírovej po takýchto várkach blízky teoretickému, keďže začiatkom várky môže vzniknúť viac uvoľniteľnej síry a táto by mala zostať v nezmenenom pomere ku kyseline sírovej až do konca várky.

Ako sme už spomenuli, podmienky na konci várky sa budú často podobat podmienkam ako napr. pri pokuse 4/4, t. j. vysoká acidita a teplota za prítomnosti značného množstva cukrov pri pomerne nízkom obsahu kyslíčnika siričitého. Je teda možné, že aj pri sulfitovej várke prebieha rozklad cukrov za vzniku kyseliny levulovej a furalových zlúčenín, pričom sa z prítomných cukrov tvoria tmavé kondenzačné produkty. Je teda pravdepodobné, že tmavnutie výluhu na konci várky treba aspoň čiastočne pripísať kondenzačným produktom cukrov vplyvom vysokej acidity a teploty.

Skutočnosťou je, že aj pri nízkych pH, t. j. v kyseline neobsahujúcej zásadu urýchľuje prísada glukózy rozklad SO_2 , a to tým viac, čím vyššia je jeho koncentrácia v roztoku. O podstate takéhoto urýchľovacieho pôsobenia cukru na rozklad zatiaľ nie je možné nič určitého predpokladať.

Súhrn

Zistovalo sa vzájomné pôsobenie roztokov kyslíčnika siričitého a glukózy pri vysokých teplotách a rôznej acidite. Toto vzájomné pôsobenie sa posudzovalo podľa množstva vznikajúcej kyseliny sírovej a voľnej, resp. uvoľniteľnej síry z tiosíranov a polytionátov.

Zistilo sa, že pri pH nad 2,0 prebieha intenzívny rozklad glukózy s jej oxydáciou na kyselinu glukónovú, pričom sa v pomere ku kyseline sírovej tvorí viac síry, akoby odpovedalo samooxydácii SO_2 . Pri pH 1,4 prakticky nevzniká kyselina glukónová a glukóza sa v menšej miere rozkladá na kyselinu levulovú s 5-oxymetylfurfuralom ako prechodným stupňom za vzniku tmavých kondenzačných produktov. V roztokoch s takým pomerom SO_2 a zásady, že na konci

zahrievania sa dosiahne pH 1,7—1,8, nie sú prítomné ani kyselina levulová ani furalové zlúčeniny a kyseliny glukónovej je podstatne menej. V obidvoch posledných prípadoch je pomer kyseliny sírovej a síry zhruba rovný toeretic-kému. Prebieha tu teda len samooxydácia a nie vzájomné oxydačno-redukčné pôsobenie. Metylglýoxal nebolo možné v roztokoch zahrievaných bez zásady dokázať.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (VI) О РАЗЛОЖЕНИИ ВАРОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВЫСШИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРИ СОДЕЙСТВИИ САХАРОВ

ИВАН СЛАВИК

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

Выводы

Было исследовано взаимное действие растворов сернистой кислоты и глюкозы при высших температурах и при различной кислотности. Это взаимное действие оценивалось по количеству получающейся серной кислоты и свободной или же освобождающейся серы из солей серноватистой кислоты и полиитионатов.

Было обнаружено, что при pH над 2,0 происходит интенсивное разложение глюкозы и её окисление на глюконовую кислоту, при чем получается больше серы в отношении к серной кислоте, чем бы отвечало самоокислению SO_2 . При pH 1,4 практически не получается глюконовая кислота, глюкоза разлагается в меньшей мере на левуловую кислоту с 5-оксиметилфуралом, как переходным продуктом и получающихся темных конденсационных продуктов. В растворах, где отношение SO_2 и щелочи в конце нагревания достигает значения pH 1,7—1,8, в растворе не находятся ни левуловая кислота и не фураловые соединения и содержание глюконовой кислоты является значительно меньшим. В обоих последних случаях отношение серной кислоты и серы грубо отвечает теоретическому, а поэтому здесь проходит только самоокисление, но не взаимно окислительно-восстановительное действие. Метилглиоксаль не удалось доказать в растворах, нагреваемых без щелочей.

Поступило в редакцию 27. 5. 1958 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (VI) ÜBER DIE ZERSETZUNG DER KOCHSÄURE BEI HÖHEREN TEMPERATUREN UNTER MITWIRKUNG VON ZUCKER

IVAN SLÁVIK

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

Zusammenfassung

Der Autor stellte die wechselseitige Einwirkung der Lösungen von schwefliger Säure und Glucose bei höheren Temperaturen und unterschiedlicher Acidität fest. Diese gegenseitige Einwirkung wurde nach der Menge der entstehenden Schwefelsäure und des freien bzw. jenes Schwefels, der aus den Thiosulfaten und Polythionaten freigesetzt werden kann, beurteilt.

Dabei wurde festgestellt, dass bei einem pH über 2,0 eine intensive Zersetzung der Glucose und ihre Oxydation zu Gluconsäure verläuft, wobei im Verhältnis zur Schwefelsäure

mehr Schwefel entsteht, als der Autoxydation des SO_2 entsprechen würde. Bei pH 1,4 entsteht praktisch keine Gluconsäure, die Glucose zersetzt sich in geringerer Masse zu Lävulinsäure, mit 5-Oxymethylfurfurol als Übergangsstufe, und unter Entstehung dunkler Kondensationsprodukte. In Lösungen mit einem derartigen Verhältnis von SO_2 und Basen, dass bei Beendigung des Erhitzens ein pH von 1,7—1,8 erreicht wird, sind weder Lävulinsäure, noch Furfurolverbindungen anwesend und weitaus weniger Gluconsäure vorhanden. In den beiden letzteren Fällen gleicht das Verhältnis von Schwefelsäure und Schwefel beiläufig dem theoretischen, d. h. es verläuft also nur eine Autoxydation und keine wechselseitige oxydative-reduktive Einwirkung. Methylglyoxal konnte in den ohne Basen erhitzten Lösungen nicht nachgewiesen werden.

In die Redaktion eingelangt den 27. 5. 1958

LITERATÚRA

1. Foerster F., *Z. anorg. allgem. Chem.* 128, 245 (1923). — 2. Samuelson O., Westlin A., *Svensk Papperstidn.* 50, č. 11 B, 149 (1947). — 3. Hägglund E., *Ber.* 62, 822 (1929). — 4. Menzinsky G., *Ber.* 68, 822 (1935). — 5. Eliašberg M. G., *Bumaz. prom.* 25, č. 3, 6 (1950). — 6. Adler E., *Svensk Papperstidn.* 50, 261 (1947); 50, č. 11 B, 9 (1947). — 7. Hägglund E., *Chemistry of Wood*, New York 1951, 434. — 8. Kurtacker A., *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels*, Stuttgart 1938.

Došlo do redakcie 27. 5. 1958