

Slovenské i české chemické společnosti

V těchto dnech stalo se skutkem sloučení Československé společnosti chemické a Spolku chemiků na Slovensku.

Utvořila se tak celostátní organizace, jejímž úkolem jest sjednotiti nejen chemiky celého státu, ale i všechny ty, kteří mají zájem o rozvoj vědy chemické a průmyslu chemického. Obnovují se tím styky, které tak slibně počínaly se rozvíjeti před druhou světovou válkou a které okupací a roztržením našeho státu byly náhle přerušeny. Obnovují se však v nové formě, kde obě skupiny, slovenská i česká, vystupují jako rovnocenní složky každá se svým odborným časopisem. Tu musíme míti na paměti, že odborný časopis pěstuje nejenom vědu jako prvek mezinárodní, nýbrž i jazyk jakožto prvek národní, který bez časopisu, vyjadřujícího aktuální dění v příslušné disciplíně, nebyl by jazykem živým. A to jest jedním a myslím velmi důležitým úkolem nové Československé společnosti chemické. Druhým úkolem jest mluvené slovo chemické, které má se obracet nejen k odborníkům, ale i k nejširším vrstvám lidovým.

Poněvadž na rozkvětu průmyslu chemického záleží blahobyt v míře větší, nežli si široká veřejnost vůbec dovede představit, musíme přáti sjednocení Československé společnosti chemické se Spolkem chemiků na Slovensku v letech, které budou následovati, co nejvíce zdaru a štěstí.

V Brně 16. září 1950.

R. Lukeš.

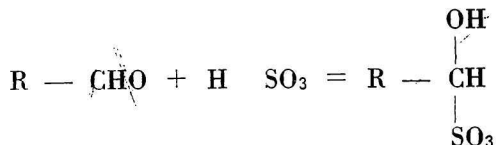
SO₂ aldehydicky viazaný v sulfitovom výluhu

R. BORISEK

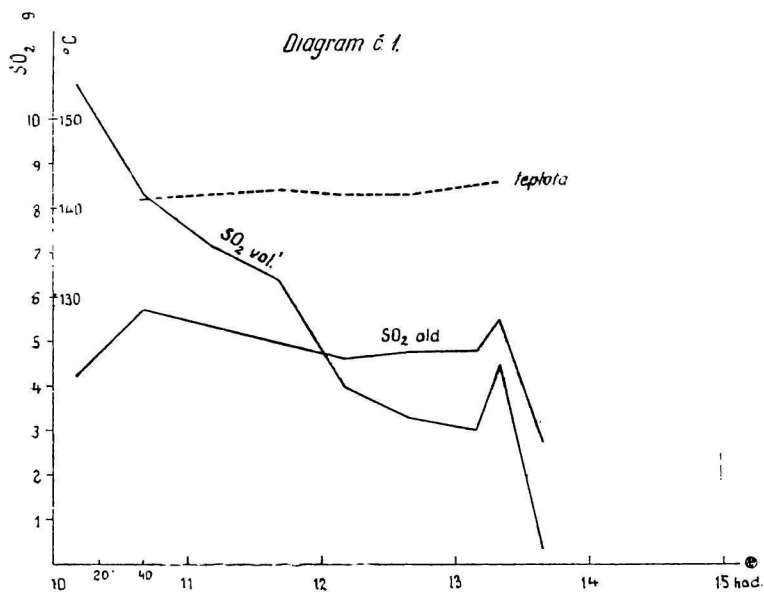
Ú v o d.

Keď sme pri prvých pokusoch srážania organickej hmoty sulfitového výluhu s H₂SO₄ (1) v odplynoch zistili vždy viac SO₂, ako zodpovedalo titrovanému množstvu SO₂ voľného, narazili sme poprvé na praktický problém aldehydicky viazaného SO₂, alebo — ako je v literatúre tiež označovaný — SO₂ voľne viazaného. Množstvo SO₂ ald. viazaného vo výluhoch kolíše a závisí od stupňa prevarenia, dovárania a odplynovania na konci várky. Keďže reakcia

adície SO₂ na aldehyd je zvrtná, rovnovážny stav sa bude ustáľovať smerom doľava, ak z výľuhu odstránime čo najviac voľného SO₂:



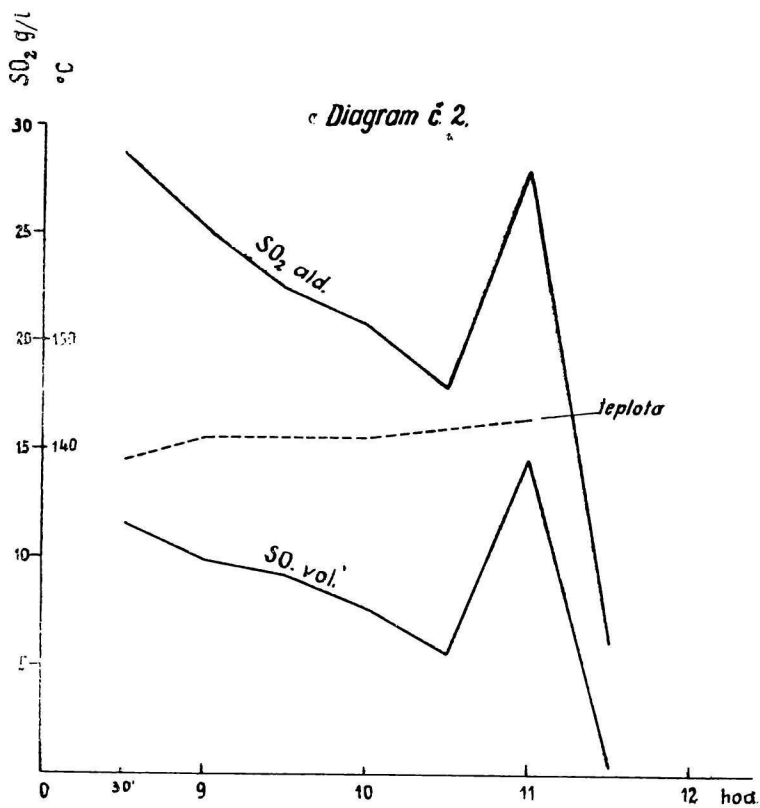
To sa prakticky dá dokázať tým, že výľuh po stitrovaní voľného SO₂ po čase zasa obsahuje SO₂ voľný. Z pripojených diagramov tiež vidieť, že krivka SO₂ ald. ku koncu várky prakticky sleduje krivku SO₂ voľného, čo tiež poukazuje na zvrtnú reakciu (diagram 1, 2, 3). Číselným porovnaním diagramov 1 a 2—3 môžeme potvrdiť vplyv odplynovania (nie konečného pH) na konečný SO₂ ald. Po 10 min. odplynovaní SO₂ ald. zostáva vysokým 3,3—6,0 g/l, pri 20 min. len 2,7 g/l.



Klason (2), Hönig a Fuchs dokázali (3), že SO₂ aldehyd je viazaný vo výľuhu na kyselinu lignínsulfitovú. Öman (4), Hägglund a Johnson (5) dokazujú, že vysokomolekulárna α -lignínsulfitová kyselina viaže len veľmi málo SO₂.

Hägglund a spol. potvrdili možnosť tvorby sulfitocukrov.

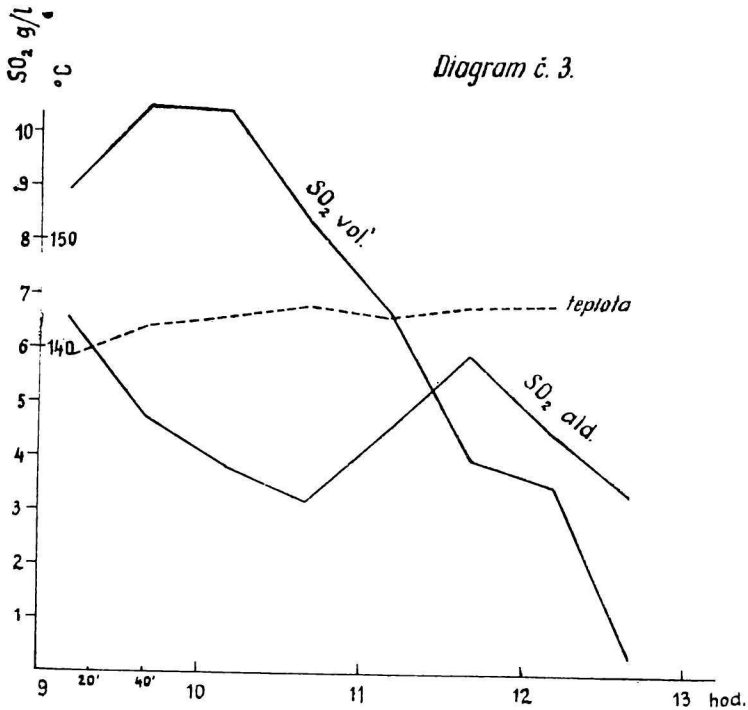
Adler (7) však dokázal, že tieto sulfitocukry nie sú také stabilné a odštiepujú SO₂ skôr (pri pH=8) ako samotný výľuh. (pH=11).



Tabuľky.

Vzorky	várka č. 1			várka č. 2			várka č. 3			
	°C	SO ₂ vol.	SO ₂ ald.	°C	SO ₂ vol.	SO ₂ ald.	°C	SO ₂ vol.	SO ₂ ald.	
I.	125	31,8	3,5	128	20,1	36,8	134	83,2	28,5	
II.	130	29,2	1,3	136	16,0	35,2	138	12,6	3,2	
III.	133	21,9	4,9	139	11,6	28,8	139	8,9	6,6	
IV.	136	11,0	9,3	141	9,9	25,2	142	10,5	4,7	
V.	140	10,8	4,2	141	9,1	22,5	143	10,4	3,8	
VI.	142	8,3	5,7	141	7,6	20,8	144	8,4	3,2	
VII.	143	7,2	5,4	142	5,6	17,9	143	6,7	4,6	
VIII.	144	6,4	5,1	143	14,5	28,0	144	4,0	5,9	
IX.	148	4,0	4,6	100	0,48	6,8	144	3,5	4,5	
X.	143	3,3	4,8	odplynovanie			100	0,32	3,3	odplyn.
XI.	145	3,0	4,8							
XII.	146	4,4	5,5							
XIII.	100	0,3	2,7							odplyn.

Diagram č. 3.



Samuelson a Westlin považovali polytionáty a CaSO_3 za anorganické pramene viazaného SO_2 . Ukázalo sa, že polytionáty vo výluhoch sa pohybujú len asi okolo 0,1 g/l. CaSO_3 , udržiavané v roztoku tvorbou komplexných rozpustných solí napr. s kys. citrónovou, nebolo dokázané.

Samuelson a Westlin dokázali tiež, že SO_2 je viazaný aj na prchavé aldehydy, lebo pri destilácii sa tieto rozkladajú, destilujú, ale v destiláte zase okamžite tvoria s SO_2 adičnú slúčeninu.

Sulfitový výluh s roztokom kys. barbitúrovej alebo dimedónu dáva srazeninu až po 24 hod. Keď sa však najprv alkalizuje a potom okyslí, vznikne srazenina hneď a možno tak stanoviť kvantitatívne viac aldehydu než prvým spôsobom. To je analytický dôkaz blokovaných karbonylových skupín.

Samuelson a Westlin dokazujú, že väčšia časť SO_2 ald. je viazaná na prchavé aldehydy a nachádzajú rovnaký stupeň viazania *) u H_2SO_4 hydrolyzáta z dreva ako u sulfitového výluhu a samotného formaldehydu.

$$*) \text{ stupeň viazania} = \frac{\text{SO}_2 \text{ ald.}}{\text{SO}_2 \text{ ald.} + \text{SO}_2 \text{ vol.}} \cdot 100$$

Záverom treba ešte spomenúť Adlerovo (7) pozorovanie, že schopnosť spät viazať SO₂ po 24 hod. alkalizovaní sa stráca, čo možno dobre vysvetliť tým, že uvoľnený aldehyd po dlhšom čase úplne zreaguje podľa Canizzara na kyselinu a príslušný alkohol.

1. Odštiepovanie SO₂ ald. s NH₃

Adler (8) a iní doteraz vyjadrovali odštiepovanie resp. stupeň viazania v závislosti od pH a pri teplote 20 stup. C. Pri našich pokusech vysrážania organickej hmoty výluhu v kyslom a alkalickom prostredí sme potrebovali vyčíslit' aj vplyv rôzneho alkalického prostredia (NH₃, CaO) a pri vyšších teplotách.

Ukázalo sa, že pri rovnakej teplote a pH je odštiepovanie závislé aj od druhu kyseliny alebo alkálie.

Pre porovnanie reprodukuje tab. 1. z prvej publikácie (9).

Tabuľka 1.

(SO₂ aldehydický, ostávajúci po varení s kyselinou vo výluhu.)

Kyselina: 1 ccm/100 ccm výluhu	varené od 109-112°C	varené od 120-123°C	varené od 129-133°C	varené od 139-142°C	pH	disoc. stupci 0,1n roztoku
H ₂ SO ₄	2,2 g/l	1,6 g/l	0,9 g/l	0,6 g/l	1,1	60
CH ₃ COOH	3,2 g/l	3,2 g/l	3,2 g/l	3,2 g/l	3,5	1,3
HCl	2,8 g/l	2,5 g/l	2,5 g/l	2,2 g/l	0,9	90
CH ₃ CH(OH)COOH	4,1 g/l	4,1 g/l	3,5 g/l	3,2 g/l	—	—
HNO ₃	4,1 g/l	1,6 g/l	1,2 g/l	0,9 g/l	1,5	90

Použitie kyseliny boli technické a koncentrované. Pri teplote nad 150 stup. C výluh s H₂SO₄, HCl, HNO₃ sa vysrážal a vysrážaná hmota a filtrát neobsahoval SO₂ ald.

Tabuľka 1 ukazuje tepelnú závislosť kyselín odštiepovania SO₂ ald. Organické kyseliny (kys. octová, mliečna) aj pri zvýšenej teplote veľmi slabo odštiepujú SO₂. Zaujímavé je, že kyselina dusičná uplatňuje sa tu tiež predovšetkým ako silná kyselina a nie ako vyslovene oxidačné činidlo a že SO₂ ald. viazaný je stabilný voči oxydovadlám.

Pri teplote 150 stup. s H₂SO₄ sa už výluh vysrážava a izolovaná lignínová hmota a filtrát už neobsahujú SO₂ ald. viazaný. Vzhľadom na zvratnosť reakcie pridali sme k vysrážanej lignínovej hmote NaHSO₃ a po hodinovom státi zistili sme len nepatrné naviazanie SO₂ ald. —0,26%.

Ešte markantnejší a zreteľnejší je rozdiel odštiepovania SO₂ ald. v rôznom alkalickom prostredí.

Oproti analytickému stanoveniu SO₂ ald. v 10% NaOH porovnávali sme odštiepovanie SO₂ ald. pri meniacej sa koncentrácii NH₃, Ca(OH)₂ v časovej závislosti.

Tabuľka II.

Závislosť odštepovania SO₂ ald. od koncentrácie NH₃.

Výluh ccm	Koncentrácia alkálií obj. %	SO ₂ g/l	$\frac{\text{SO}_2 \text{ ald.}}{\text{SO}_2 \text{ celk.}}$ 100
10	10 ccm 10% NaOH	3,3	94,2
10	10 ccm 13% NH ₃	0,76	21,7
10	5 ccm 13% NH ₃	0,75	20,9
10	2 ccm 13% NH ₃	0,73	22,9
10	1 ccm 13% NH ₃	0,73	20,9
10	20 ccm 13% NH ₃	0,73	20,9
1 g sušeného výluhu	10 ccm 10% NaOH	0,80	94,5
1 g sušeného výluhu	10 ccm 13% NH ₃	0,12	14,1
1 g sušeného výluhu	5 ccm 13% NH ₃	0,09	10,6
1 g sušeného výluhu	2 ccm 13% NH ₃	0,09	10,6
1 g sušeného výluhu	1 ccm 13% NH ₃	0,09	10,6

Tabuľka III.

Časová závislosť odštepovania SO₂ ald.

Čas hod.	Koncentrácia alkálií obj. % a ccm	SO ₂ g/l	$\frac{\text{SO}_2 \text{ ald.}}{\text{SO}_2 \text{ celk.}}$ 100
1	10 ccm 10% NaOH	3,0	93,8
1	10 ccm 13% NH ₃	0,76	23,8
2	10 ccm 13% NH ₃	0,82	25,6
20	10 ccm 13% NH ₃	0,82	25,6
25	10 ccm 13% NH ₃	0,70	21,9
1	10 ccm 30% NH ₃	1,08	33,8
7 dní	10 ccm 30% NH ₃	0,96	30,0
16 dní	10 ccm 30% NH ₃	0,96	30,0
20 dní	10 ccm 30% NH ₃	0,76	23,8

Účinnosť NH₃ oproti NaOH je zjavná. Množstvo NH₃ a čas pôsobenia odštepovania nijako neovplyvňujú, koncentrácia samotného NH₃ len málo vplyva a ani 30% NH₃ nedosahuje účinok NaOH.

Účinkom NH₃ sa pravdepodobne odštepujú len menej stabilné sulfitocukry, ako to prakticky dokázal Havránek (10), keď po 10 min. alkalizácii výluhu s NH₃ a po spätnom okyslení vždy mal väčší výtazok alkoholu po skvasovaní než pri normálnom postupe.

Pre zaujímavosť treba spomenúť, že odštepovanie SO₂ ald. za zvýšenej teploty pod tlakom je 100%. Tak napr. výluh s 2% NH₃ zahrievaný 2 hod. na 150—160 stup. C odštepuje 0,32 g SO₂ /100. Pravdaže, tu už nastáva aj odštepovanie SO₂ sulf. viazaného (SO₂ ald. pri tomto výluhu bolo len 0,096 g), takže kontrola závislosti odštepovania od teploty nie je dobre prevediteľná.

2. Odštepovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Účinnok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ako silnejšej bázy sa už približuje účinku NaOH (viď tab. IV.). Ani tu však množstvo a čas prakticky neovplyvujú na odštepovanie.

Tabuľka IV.

Čas hod.	množstvo CaO g	SO_2 g/l	SO_2 ald. SO_2 celk.	100
1	1	1,85 práškový CaO	57,9	
1	1	1,98 účinná alkalita	61,2	
1	2	1,98 40%	61,2	
1	5	1,98	61,2	
18	1	1,98 hasené vápno	61,2	
1	1	1,98 účinná alkalita	61,2	
1	2	2,1 36,4%	65,8	
18	1	1,85	57,9	
1	10m^3 10% NaOH	3,0 10 ccm výluhu	93,8	

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ v porovnaní s ostatnými sa zaraďuje podľa účinku medzi NH_3 a CaO .

Tabuľka V.

10 ccm výluhu	množstvo alkálie	SO_2 ald. g/l	disociačný stupeň % 0,1 n roztok	SO_2 ald. SO_2 celk.	100
100% NaOH	10 cm^3	1,8	86	94,5	
100% KOH	10 cm^3	1,8	86	94,5	
200% NH_3	10 cm^3	0,19	1,4	10,0	
CaO	2 g	0,96	—	50,5	
BaO	2 g	0,73	75	38,4	

Adler (8) v diagrame závislosti odštepovania SO_2 ald. od pH udáva pri $\text{pH} = 11$ stupeň viazania pri výluhu cca 25% a tvrdí, že rovnovážny stav tejto reakcie je závislý od pH. V tabuľkách II — V je shrnutý materiál, ktorý dokazuje, že odštepovanie v alkalickom prostredí závisí aj od alkalického prostredia a klesá v tom poradí, ako klesá stupeň disociácie. Pri $\text{pH} > 11$ našli sme v NaOH a KOH stupeň viazaného SO_2 5,5%, v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 49,5 — 39%, v $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 62% a v NH_3 až 90%.

S ú h r n .

Shrnuli sme poznatky o SO_2 reverzibilne viazanom na aldehydické složky v sulfitovom výluhu. Sledovali sme odštepovanie

SO₂ ald. za vyšších teplôt pod tlakom v kyslom i alkalickom prostredí a zistili sme, že odštepovanie SO₂ ald. najmä v alkalickom prostredí je závislé nielen od pH, ale aj od alkálie samotnej, a to v poradí klesajúceho disociačného stupňa: NaOH(KOH) > Ca(OH)₂ > Ba(OH)₂ > NH₃.

Celulózové odd. Drev. výskumného ústavu.

Выводы.

Ннж. Р. Боришек: SO₂ в альдегидном виде связанном в серьфитном отработанном щелоке.

Реюмированы знания об SO₂ обратимым образом связанн- с альдегидной составной частью в сульфитном отработанном щелоке. Исследовано расщепление SO₂ альд. при высших температурах под давлением в кислой и щелочной средах и определено, что расщепление SO₂ альд. особенно в щелочной среде не зависим только от pH, а от самого щелчного вещества, именно в последовательности уменьшлюж йся дисоционной степени: NaOH(KOH) > Ca(OH)₂ > Ba(OH)₂ > NH₃.

Summary

Ing. R. Borišek: With Aldehyde Bound SO₂ in Sulphite Waste Liquor.

Existing information about SO₂ reversibly bound to aldehydic components in sulphite waste is reviewed. SO₂ ald. splitting off at higher temperatures under pressure in acid or alkaline medium has been investigated and it is found that especially in alk. medium it depends besides on pH also on the hydroxide used — in the order of decreasing degree of dissociation: NaOH(KOH) > Ca(OH)₂ > Ba(OH)₂ > NH₃.

Literatúra

1. I. Slávik a R. Borišek: Chem. zvesti 5, 149 (1947).
2. Klason: Arkiv för Kemi 1911, Bd4, nr 1, ref. Svensk Kem. Tidskrift 12, 244 (1947).
3. Hönig, Fuchs: Ber. 60, 782 (1927).
4. Öman: Cellulosechemie 8, 117 (1927).
5. Hägglund, Johnson, Urban: Ber. 63, 1387 (1930), ref. Svensk. Kem. Tid. 12, 244 (1947).
6. Hägglund, Johnson: Biochem. Z. 202, 439 (1928).
7. E. Adler: Sv. Pappers, Tid. Vol 49, 339 (1946), Nr 11, 261 (1947).
8. Samuelson, Westlin: Sv. Kem. Tid. 12, 244, (1947).
9. R. Borišek: Chem. zvesti, 9-10, 299 (1947).
10. J. Havránek: dosiaľ nepublikované.