Literatúra

1. *Pierre Dubois, Pierre Cor, Roger Colin:* „Manuel des plastiques" Paris.
2. *Georges Champetier:* „Les Molécules géantes et leurs application", ed. Albin Michel, Paris.
3. *Georges Champetier:* „Dérivés cellulosiques", ed. Dunod, Paris 1947
4. *Cohn—Edsall:* Proteins, amino acids and peptides as ions and dipolar ions, New York 1943.
5. *Smidt:* Amino acids and proteins atď.

Analytické stanovenie sušiny pod infračervenou žiarovkou

(Aplikácia v celulózovom priemysle.)

R. BORIŠEK, Ľ. BOTTKA a Ľ. SLÁMA

Úvod

Exaktné stanovenie sušiny sa pri mnohých látkach ťažko dosahuje (časť vody je viazaná, látka sa pri 100° C čiastočne rozkladá alebo dlhým sušením sa oxyduje a priberá na váhe ap.) a preto uchyľuje sa analytika ku konvencionálnemu stanoveniu. Každá substancia, podrobovaná analýze, má už vyskúšaný a stanovený čas sušenia pri 100—105° C v bežných elektrických sušiarňach, keďže stanovenie sušiny sušením do konštantnej váhy je zdĺhavé a pri bežných metódach prevádzkovej kontroly ťažko mysliteľné. 6—12 hodinové sušenie často predlžuje analýzu a posunuje konečný prepočet výsledku na sušinu, hoci analýza trvá napr. len 30 min.

Uvítali sme preto s radosťou zprávu v časopisoch (1), že pod infračervenou žiarovkou možno stanoviť sušinu celulózy (aj inej látky) už za 12 min., prípadne, že sa suší priamo na miske váh do konštantnej váhy.

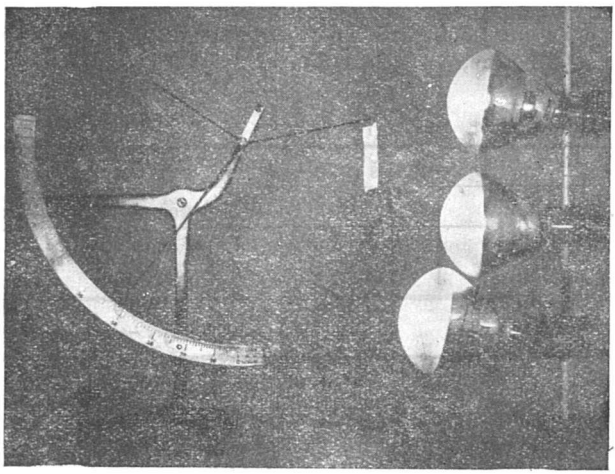
Vzali sme si preto za úlohu preskúšať tieto údaje infračervenými žiarovkami, ktoré sú u nás na trhu a zistiť pokiaľ možno všetky detaile, hovoriace za a proti.

1. Stanovenie sušiny celulózy.

Pre skúšky používali sme holandské sušiace žiarovky: Philips 220 V, 250 W, E 27. Žiarovku sme upevnili na stojane, aby sa dala meniť vzdialenosť. Pod mernou vzdialenosťou rozumieme vzdialenosť od vrcholu oblúku žiarovky k podstavcu, na ktorý sa kládly skúšané vzorky. Pre stanovenie sušiny celulózy užívali sme vzdialenosť 11 cm, ktorú sme si ako najvhodnejšiu vybrali po stanovení sušiny do konštantnej váhy na malých miskových tarovacích váhach o citlivosti 5 mg. Takéto váhy so spodnými vahadlami sú veľmi výhodné, lebo nad miskou so spodným vahadlom možno pria-

mo upevniť infračervenú žiarovku a celé sušenie potom možno sledovať vážením do konštantnej váhy.

Keď si takto vlastne ociachujeme žiarovky, ďalšie sušenie možno prevádzať aj mimo váh pri stanovenej vzdialenosti a zistenom čase. Celulózu o navážke 2—5 g, narezanú na pásiky, kladieme vedľa seba (aby sa jednotlivé pásy nekryly) do vnútorného najsvetlejšieho kruhu sväzku lúčov (vonkajší kruh má len rozptýlené lúče a preto nižšiu teplotu). Celulózu kladieme na lesklý plech, lebo tento odráža prenikajúce lúče zpät tak, že celulóza i odspodu rýchlejšie schne.



Po vyskúšaní prenesieme celulózu do zváženej, suchej odvažovačky (prípadne ju chvíľu sušíme ešte vo vonkajšom kruhu lampy), túto necháme vychladnúť v exsikátore a potom vážime. Tab. I. ukazuje výsledky stanovenia v porovnaní so sušením za obvyklých podmienok v sušiarni.

Tab. I.

Sušina v %	
v sušiarni	pod infračervenou žiarovkou
93,17	93,28
93,03	93,28
93,30	93,42
93,39	93,19

Čas sušenia: 14 hod. v sušiarni,
15 min. pod žiarovkou.

Sušenie pod žiarovkou môžeme prevádzať i priamo v odvažovačke pre vysušenej a zváženej (viď. tab. II.).

Tab. II.

Sušina v %	
v sušiarni	pod infračerv. žiarovkou
93,14	93,25
93,03	93,13
93,30	93,33
93,39	93,14

Čas sušenia: 14 hod. v sušiarni,
15 min. pod žiarovkou.

Rovnako sme sledovali vplyv presušenia predĺženým časom sušenia a zistili sme, že aj dvojnásobný čas sušenia nevplýva na stanovenie.

Tab. III.

Sušina v %	
v sušiarni	pod infračerv. žiarovkou
92,69	92,67
92,79	92,80
92,82	92,79
92,77	92,70

Čas sušenia: 14 hod. v sušiarni,
30 min. pod infračervenou žiarovkou.

Stanovenia v tab. III. a v tab. IV. boly prevedené na nebielenej celulóze a rovnako sa dobre shodujú.

Tab. IV.

Sušina v sušiarni po 14 hod. %	Sušina pod infračervenou žiarovkou %	Čas sušenia pod žiarovkou min.
93,14	93,15	20
93,23	93,45	15
92,76	92,79	15
93,10	93,21	15
93,23	93,45	15

So zameraním pre ďalšie praktické použitie sledovali sme sušenie celulózového koláčika po stanovení α-celulózy. Sušenie mokrého, dosť hrubého koláčika trvá i pod žiarovkou dlhšie (až 2 hod.), ale i to je kratšie než v sušiarni. Tab. V. zachycuje číselne aj sušenie pod žiarovkou a dosušovanie v sušiarni. V prípade, že by sme koláčik α-celulózy jemne potrhali a tak sušili, celé sušenie by trvalo iste kratšie, čo závisí od jemnosti potrhania a rozloženia pod žiarovkou. Toto stanovenie sme neprevádzali, lebo zásadne

Tab. V.

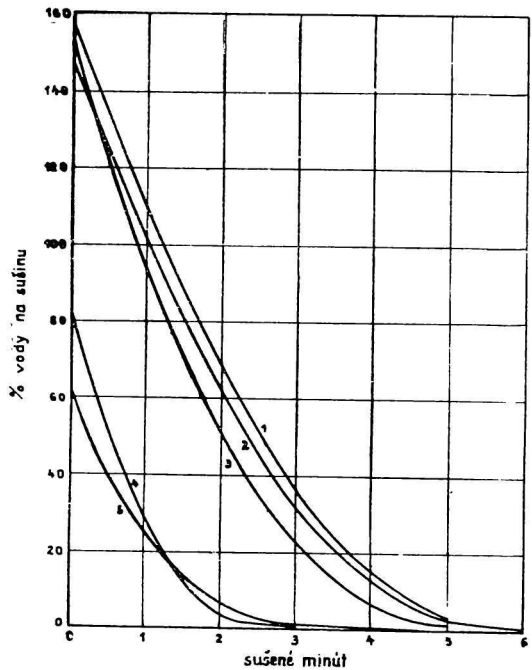
α - celulóza v %			
koláč suš. v sušiarni	koláč suš. pod žiarovkou	čas suš. pod žiarovkou hod.	koláč suš. najprv pod lampou, dosúšaný v sušiarni
89,3	90,3	1,5	89,1
87,0	87,3	1,75	87,0
82,1	82,3	2	82,1
87,1	87,5	2	87,2
83,7	83,7	2	83,3
86,7	87,0	2	86,7
86,6	86,6	2	86,4
80,8	81,1	2	81,0
86,3	86,2	2	86,1
74,2	75,0	2	74,7

Čas dosúšania v sušiarni: 8 hod.
Čas sušenia v sušiarni: 14 hod.

je jasné a záleží len od zručnosti a vhodnosti usporiadania vzorky.

Veľmi dobre sa osvedčilo sušenie infračerveným žiarením na zisťovanie sušín pre korekcie stupňa mletia. Odfiltrovanú celulózu na Buchnerovom lieviku o priemere 11 cm sme sušili pod infračervenou žiarovkou vo vzdialenosti 11 cm a dosiahli konštantnú váhu za 20 min. pri všetkých celulózach, či už o nízkom alebo vysokom stupni mletia a rôznej bielosti. Koláčik celulózy predstavuje kruhový hárok o gramatúre asi 210 g/m², s filtračným papierom spolu asi 280 g/m² a treba podľa stupňa mletia látky a jej odsatia v lieviku odstrániť asi 240—370% vody na sušinu látky. Pre urýchlenie odparovania pri sušení položili sme vzorku na sklené tyčinky, ležiace na lesklom plechu, ale i tak sa časť odparenej vody kondenzuje zo začiatku sušenia na plechu. Aby sme zistili priebeh sušenia vzoriek o rôznej bielosti v závislosti na čase, sušili sme hárky celulózy a papiera voľne zavesené. Skúšané vzorky sme upevnili na kratšie rameno vahadla sklonných váh pre stanovenie gramatúry papiera tak, aby sa vzorka pri sušení pohybovala v svázku lúčov troch sušiacich žiaroviek vo vzdialenosti 10—11 cm od týchto (obr. 1.). Sušinu sme stanovili na 3 hárkoch celulózy o váhe 200 g/m², a to 1. o bielosti 83,0%, 2. 24% a 3. o bielosti 10%, a na dvoch papieroch 150 g/m², a to 4. ¾ glejeného o bielosti 33,5% a 5. 1/1 glejeného o bielosti 74%. Hárky celulózy sme po hárkovaní lisovali 15 kg/cm², aby sme dosiahli rovnaký povrch, a pono-

rili pred sušením na 5 min. do vody. Suché vzorky papiera sme pred sušením máčali 15 min. vo vode. Priebeh vysušenia je znázornený na obr. 2. Všetky vzorky celulózy sa vysušily do konštantnej váhy za 7 min. a vzorky papiera za 5 min.



Vplyv tmavšej farby vzoriek sa prejavuje iba na začiatku sušenia, kde tmavšie vzorky sa sušia rýchlejšie, avšak pri menšej vlhkosti s postupujúcim vysúšaním sa spád vysúšania vyrovnáva a pri približne rovnakom obsahu vody sa vysušia asi za rovnaký čas. To platí len pre vzorky prirodzenej farby celulózy, pri farebných papieroch môžeme počítať ešte s rýchlejším vysúšaním pre odlišnú absorpciu infračervených lúčov farbivami alebo pigmentami.

Stanovenie sušiny sulfitového výluhu.

Pre ďalšie overenie vlhkosti používania infračervenej žiarovky vybrali sme si sulfitový výluh ako pestrú smes org. látok, tmavej farby, hygroskopických vlastností s tendenciou rozkladať sa. Preto bolo treba čas i vzdialenosť presne vymedziť, ako ukazuje tab. VI. Na stanovenie sušiny sme vzali prevádzkove vyrobený sušený výluh.

Tab. VI.

Suš. v sušiarni %	Sušina pod žiarovkou %	Vzdialenosť žiarovky cm	Čas sušenia min.	Poznámka
po 6 hod.:	86,37	10	10	výluh nebol mletý
87,44	88,13	15	10	mal väčšie menšie
po 12 hod.:	90,57	20	10	hrudky, ktoré sa pod žiarovkou
87,66	87,08	15	15	spekaly
	89,64	20	20	stredne mletý
	86,65	10	10	jemne mletý
	87,64	15	15	iná vzorka
	87,50	15	20	
po 6 hod.:	88,73	10	10	
88,83	88,78	15	15	
	90,45	20	20	
	88,80	15	20	
	88,22	15	30	čierny podklad
	88,88	15	30	biely podklad
	90,41	20	20	
	89,65	20	30	

Výluh bol navažovaný a sušený vo vysúšačkách 35×50 po 2 g. Z tab. VI. možno vidieť, že najvhodnejšia je vzdialenosť 15 cm a čas 15 min. Pri menšej vzdialenosti nastáva prehriatie (nízka sušina), pri väčšej vzdialenosti ani dvojnásobný čas nestačí na dokonalé vysušenie. Keď sme si takto zistili najvýhodnejšie podmienky, zisťovali sme, či tri náhodne vybraté žiarovky majú rovnakú účinnosť. Vážili sme zase po 2 g do väčších vysúšačiek 65×30, aby plocha sušenia bola väčšia. Vzdialenosť žiaroviek bola u všetkých 15 cm

Tab. VII.

Označenie žiaroviek	Sušina po			Sušina v sušiarni 12 h. %
	15 min. %	20 min. %	30 min. %	
a	87,56	—	87,41	87,45
b	90,20	89,49	87,74	
c	87,75	—	—	

Zatiaľ čo prvé dve žiarovky maly rovnakú účinnosť, tretia žiarovka potrebovala dvojnásobný čas na vysušenie výluhu. Pre praktické použitie by bolo potrebné, aby žiarovky už z továrne boly ciachované alebo aby si každý chemik pred použitím novej žiarovky vyskúšal u nej vhodný čas a vzdialenosť porovnávacou metódou. Pri výbere žiaroviek treba hlavne venovať pozornosť tomu, aby vnútorný svetlejší kužeľ svetla, dopadajúceho na vysušanú vzorku, bol po celej ploche rovnomerný. Pri niektorých žiarovkách s chybným stredením vlákna má stred vnútorného kužeľa tmavší, čo spôsobuje potom pomalšie vysúšanie než u iných žiaroviek.

Vyskúšali sme aj stanovenie sušiny sulfitového výluhu v roztoku, ako odpadá pri varení celulózy, Tu boly výsledky ešte lepšie reproducovateľné, lebo odpadla nepríjemná vlastnosť sušeného výluhu — hygroskopicita a následkom toho tvorenie spečených hrudiek, ktoré sa vo vnútri nevysušia.

Pracovný postup: Do zváženej vysúšačky s rovným dnom napipetujeme 5 ccm sulfitového výluhu, znovu zvážime a dáme odparovať a sušiť pod žiarovkou. Odparovanie trvá 25—30 min. a čas sušenia počítame, odkedy sa prestal výluh po odparení vzdúvať.

Výsledky sú shrnuté v tab. VIII. a znovu sa potvrdilo, že tretia žiarovka má menšiu účinnosť.

Tab. VIII.

Označenie žiaroviek	Sušina pod žiarovkou po				Sušina v sušiarni 12 h.
	10 min. %	15 min. %	20 min. %	30 min. %	
o	11,79 11,78	—	11,65 11,71	—	11,67 11,49
q	—	17,75	11,71 11,74	11,86	
e	12,43	12,42	—	12,19	

Shodnotenie výsledkov:

1. Potvrdila sa možnosť rýchleho stanovenia sušiny celulózy v rôznej forme, čo závisí od vhodnosti usporiadania sušenia.

2. Dokázala sa vhodnosť použitia infračervenej žiarovky aj pre chúlostivé org. látky, ako je sulfitový výluh.

3. Z pokusných stanovení vyplýva požiadavka ciachovaných žiaroviek čo do tepelnej účinnosti.

4. Sušenie možno prevádzať aj priamo na miske váhy, z čoho vyplýva požiadavka vhodne konštruovanej váhy. Potom už nie je potrebné ciachovanie, lebo sa suší do konštantnej váhy bez časového limitu.

Literatúra

1. C. Barington, R. Brock: Chem. a Industry, 22, 31. V. 1947, ref. La Papeterie 3, 100, 1949.

Выводы:

При опытах сушки целлюлозы, бумаги и сульфитного отроботанного щелока найдено, что инфракрасные лампы удобны для аналимического пределения сухого веса етих вещесмв.

Summary

In experiments to dry cellulose, paper and sulphite waste liquor infra-red lamps have been found suitable for the analytical determination of dry weight of these substances.

Opiové alkaloidy v slovenských makoviciach

JOZEF TOMKO

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950.)

Hlavným zdrojom pre získavanie ópiových alkaloidov je prevažne ópium, dovážané z tropických a subtropických oblastí. Získava sa narezávaním nezrelých makovíc. Obsah a množstvo v ňom prítomných alkaloidov závisí od druhu maku a od pôdnych, klimatických a mikrobiologických pochodov. Ich získavanie a delenie z ópia je dnes dobre známe a v literatúre uvádzané. Časom ich bolo izolovaných 25. Prakticky sa však z nich získava jedine morfin, kodein, papaverin, narkotin a narcein. Ópium je však pomerne drahá surovina a za vojen a hospodárskych blokád je ťažko prístupná, preto sa hľadala nová surovinová báza pre získavanie ópiových alkaloidov. Takto sa prišlo na návrh, či by sa alkaloidy nemohly izolovať aj zo suchej makovicovej slamy, prípadne makovíc, ktoré sú dosť prístupnou surovinou zvlášť v strednej Europe. Robily sa tiež pokusy pripraviť alkaloidy synteticky, napríklad papaverin, ktorý sa dnes takto pripravuje. U nás prichádzala do úvahy jedine výroba alkaloidov zo suchých makovíc, keď-