

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (VIII) ZÁVISLOSŤ PRIEBEHU ROZKLADU VARNEJ KYSELINY OD TVARU NÁDOBY

IVAN SLÁVIK

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

Pri pokusných sulfitových várkach v autoklávoch rôzneho tvaru sme pozorovali určité pozoruhodné rozdiely v priebehu várky, ktoré nás viedli k tomu, aby sme preskúšali závislosť priebehu rozkladu varnej kyseliny, najmä za prítomnosti cukrov, od tvaru nádoby použitej na tlakové zahrievanie. Závislosť reakcie od tvaru nádoby je známa v prípade reťazových reakcií, podmienených vznikom voľných radikálov. Ak by sa teda zistila závislosť priebehu rozkladu varnej kyseliny od tvaru nádoby, bolo by to potvrdením názoru, že tento rozklad je reťazovou reakciou.

Ž. V. Bogdanov [1] už r. 1938 vysvetľoval sulfonáciu aromatických látok pri zahrievaní roztokmi kysličníka siričitého pod tlakom vznikom voľného radikálu $\bullet\text{HSO}_3$. V novšej dobe M. G. Eliašberg [2] rozvádza teóriu voľných radikálov pri sulfitovej várke a predpokladá vznik voľných radikálov $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{HSO}_3$, ako aj reaktívneho radikálu lignínu $\bullet\text{R}$.

O oxydácii roztokov kysličníka siričitého elementárnym kyslíkom, katalyzovanej iónmi Cu^{++} , tvrdí F. Haber [3], že tu ide o reťazovú reakciu za vzniku voľného radikálu $\bullet\text{HSO}_3$, ako aj vodíkového a hydroxylového voľného radikálu. Výsledkom reakcie je len kyselina sírová a reťaz sa môže prerušiť vznikom kyseliny ditiónovej alebo spätnou tvorbou elementárneho kyslíka.

Keby oxydovadlom nebol elementárny kyslík, ale sám kysličník siričitý, mohla by reakcia prebiehať podobným reťazovým spôsobom, avšak k reakčným spločinám by pribudli redukčné sploidy kysličníka siričitého, a to tiosírany, polytionáty a prípadne elementárna síra. Tieto látky aj v skutočnosti vždy vznikajú vedľa kyseliny sírovej pri tepelnom rozklade roztokov kysličníka siričitého.

Za prítomnosti organických látok vznikajúcich pri várke z dreva a schopných reagovať s voľnými radikálmi prebiehajú potom veľmi komplikované reakcie, zahrňujúce okrem samooxydácie kysličníka siričitého ešte vzájomné pôsobenie týchto látok s voľnými radikálmi za vzniku nových reakčných splođín.

Závislosť priebehu rozkladu roztokov kysličníka siričitého od tvaru nádoby sme skúmali tak, že sme na ich zahrievanie použili nádoby rôzneho priemeru.

Experimentálna časť

Roztoky kysličníka siričitého s prísadou NaOH ako zásady a s prísadou 10 g/l glukózy, alebo aj bez týchto prísad, sme zahrievali 3 ½ hod. na 150 °C v nádobách rôzneho tvaru, a to:

1. v rúrkach (skúmavkách) o priemere asi 2 cm jednak zatavených po naplnení kyselinou, jednak otvorených a len voľne prikrytých sklenenou zátkou;

2. v kadičke o obsahu 2 l a priemere asi 11 cm, ktorú sme vložili do autoklávu a priestor medzi kadičkou a stenou autoklávu sme vyplnili tou istou kyselinou, ktorú sme naplnili do rúrok a do kadičky. Nástavec autoklávu pre teplomer sme obalili hrubou skúmavkou, aby sme vylúčili akýkoľvek styk kyseliny s kovovou stenou.

Kyselinu sme pripravovali a plnili do nádob pod atmosférou dusíka, aby sme zabránili oxidácii vzdušným kyslíkom. Sklenené rúrkky sme postavili priamo do kadičky a po uzavretí autoklávu sme zahrievali celý obsah súčasne.

Po skončení pokusu sme autokláv odplynili do sodného ľúhu na určenie nerozloženého kysličníka siričitého. Zistené množstvo SO₂ sme prepočítali na objem kyseliny v otvorených rúrkach, v kadičke a priamo v autokláve. Nebolo možné rozlíšiť, nakoľko poklesla koncentrácia v týchto troch podieloch jednotlive, preto sú vo výsledkoch dosadené rovnaké číselné hodnoty, ktoré sú uvedené v zátvorkách; podobne je to aj v prípade percenta poklesu obsahu SO₂. V zatavených rúrkach sme obsah SO₂ titrovali po úplnom vychladnutí.

V roztokoch po zahrievaní sme ďalej zistovali obsah síranov, tiosíranov, elementárnu síru, prípadne redukujúce cukry a v zatvorených rúrkach aj pH. Vizualne sme pozorovali zafarbenie roztoku. Analyzovali sme len obsah rúrok a kadičky, nie však kyselinu z autoklávu. Iba v jednom prípade sme určili z autoklávu sírany a tiosírany.

Výsledky sú v tab. 1.

Po zahrievaní kyseliny neobsahujúcej zásadu a s prísadou glukózy sa javí len nepatrný rozdiel v stupni rozkladu medzi širšou a užšou nádobou. Naproti tomu kyselina s prísadou aj zásady aj glukózy vykazuje veľmi výrazný rozdiel v stupni rozkladu po zahrievaní v takýchto nádobách. Priemerný obsah nerozloženého kysličníka siričitého je v otvorených nádobách nižší ako v zatavenej rúrke, čo možno zrejme pripísať silnejšiemu rozkladu v kadičke. Kyseliny sírovej vzniklo v kadičke takmer dvojnásobné množstvo ako v úzkych rúrkach, či už otvorených alebo zatavených. V kadičke vzniklo mnoho elementárnej síry a tiosírany poklesli na veľmi nízku hodnotu. V rúrkach je množstvo elementárnej síry nižšie; okrem toho v zatavenej rúrke veľký podiel síry zostal viazaný vo forme tiosíranov, kým v otvorenej rúrke sa tiosírany zrejme v dôsledku uvoľnenia tlaku odplynením na konci várky rozložili za vzniku ekvivalentného množstva elementárnej síry.

Pokles obsahu redukujúcich cukrov je nižší v širšej nádobe, t. j. tam, kde vzniklo viac kyseliny sírovej. Toto dobre súhlasí so známou skutočnosťou, že cukry sa viacej rozkladajú pri nižšej acidite.

Farba zahrievaných roztokov bola vo všeobecnosti tmavšia v širšej nádobe ako v užšej. Tento rozdiel sa prejavil aj vtedy, keď analyticky nebolo možné zistiť zrejmy rozdiel v stupni rozkladu (pokus 1 a 2). Roztoky z otvorených rúrok boli oniečo tmavšie ako zo zatavených, takže muselo dôjsť k otmavnutiu počas uvoľňovania tlaku odplyňovaním.

Kyselina obsahujúca zásadu, avšak bez prísady glukózy sa rozkladá pri zahrievaní podstatne menej ako s glukózou; tomu primerane menej výrazný je i rozdiel medzi širšou a užšou nádobou. Aj tu však rozklad v širšej nádobe prebieha vo väčšom rozsahu než

T a b u l k a 1

Zahrievanie roztokov SO₂ s prísadou glukózy a bez prísady v kadičke o priemere asi 11 cm, v autokláve o priemere asi 15 cm a v rúrkach o priemere asi 2 cm po dobu 3½ hod. na 150 °C

Pokus č.	Nádoba	Kyselina			P o z a h r i e v a n í							
		% SO ₂	% NaOH	g/l glukózy	% SO ₂	% H ₂ SO ₄	% S ₂ O ₃ "	% S	g/l reduk. cukrov	pH	% pokles SO ₂	Sfarbenie roztoku
1	kadička	2,40	0	10,0	(1,44)	0,614	0,079	0,082	8,0	—	(40,0)	hnedé
2	zatavená rúrka	2,46	0	10,0	1,50	0,610	0,087	0,078	—	1,4	39,2	jasnohnedé
3	kadička	4,42	0	10,0	(2,40)	1,292	0,062	0,161	7,21	—	(45,6)	tmavohnedé
4	otvorená rúrka	4,42	0	10,0	(2,40)	1,088	0,067	0,156	6,56	—	(45,6)	hnedé
5	zatavená rúrka	4,42	0	10,0	2,46	1,073	0,081	0,159	6,51	1,4	44,4	jasnohnedé
6	kadička	3,96	0,8	10,0	(1,60)	2,139	0,078	0,252	7,51	—	(57,4)	jasnohnedé
7	autokláv	3,96	0,8	10,0	—	2,453	0,101	—	—	—	—	hnedé
8	otvorená rúrka	3,96	0,8	10,0	(1,60)	1,344	0,121	0,142	6,54	—	(57,4)	veľmi jasnohnedé
9	zatavená rúrka	3,96	0,8	10,0	1,86	1,345	0,510	0,034	6,23	1,7	53,0	bezfarebné
10	kadička	4,03	0,8	0	(3,06)	0,288	0,168	0	—	—	(24,0)	bezfarebné
11	zatavená rúrka	4,03	0,8	0	3,58	0,214	0,122	0	—	1,9	11,2	bezfarebné
12	zatavená rúrka	4,03	0,8	0	3,52	0,204	0,112	0	—	1,9	12,6	bezfarebné

Výsledky v otvorených nádobách, kde sa objem zmenil pri uvoľnení tlaku, sú prepočítané na pôvodný objem.

v užšej, pričom nastáva väčší pokles obsahu kysličníka siričitého a vzniká viac kyseliny sírovej a tiosíranov. Reprodukovateľnosť pokusu nie je úplná (pokus 11 a 12), avšak rozdiel medzi paralelnými pokusmi je podstatne menší ako medzi širšou a užšou nádobou.

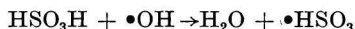
Diskusia

Závislosť rozkladu roztokov kysličníka siričitého za tepla od tvaru nádoby je z týchto pokusov zrejماً, avšak len pokiaľ ide o roztoky tlmené prísadou zásady. Rozdielnosť medzi takýmito a netlmnými roztokmi si vyžaduje vysvetlenie.

Podľa M. G. Eliašberga [2] pri rozklade varnej kyseliny ide o primárne štiepenie vody na voľné radikály:

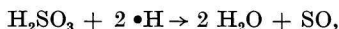


Oxydáciu kyseliny siričitej bolo by možné podľa tohto naznačiť schémou

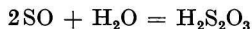


Vznik kyseliny sírovej možno vysvetliť vzájomným spojením dvoch radikálov $\bullet\text{HSO}_3$ na kyselinu ditiónovú, ktorá sa vplyvom acidity pri vysokej teplote rozloží na kyselinu sírovú a kysličník siričitý.

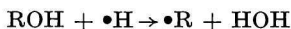
Redukciu kyseliny siričitej za vzniku kysličníka sírnatého SO , ktorý predpokladá Eliašberg, bolo by možné vysvetliť takto:



Kysličník sírnatý nie je však ničím iným než monomérom anhydridu kyseliny tiosírovej, a dá sa preto predpokladať táto rovnica:



Sulfonáciu lignínu vysvetľuje Eliašberg takto:



Pritom ROH značí molekulu lignínu a $\bullet\text{R}$ voľný radikál lignínu vznikajúci redukciami atómovým vodíkom. Tak isto by sa dala vysvetliť aj sulfonácia cukrov prítomných v roztoku.

Všetky tieto schémy znázorňujú len ukončenie reťazovej reakcie, nie však vlastnú reťaz, lebo nikde sa nepredpokladá obnovovanie reagujúcich voľných radikálov. Bolo by síce možné navrhnúť schému, kde by sa pamätalo aj na túto nevyhnutnú podmienku reťazových reakcií. Avšak s ohľadom na to, že tu môže ísť o niekoľko druhov reťazových reakcií nielen so zložkami varnej kyseliny,

ale aj so sprievodnými látkami, napr. s cukrami, išlo by o veľmi zložité rozvetvené reakcie a platnosť každej schémy by musela byť len veľmi obmedzená.

Z praxe je známe, že rozklad čistých roztokov kysličníka siričitého prebieha veľmi pomaly aj pri vyšších teplotách a ďalej že tzv. škodlivé primiešankiny tento rozklad značne urýchľujú. Poukazuje to na krátkosť reťazí rozkladnej reakcie a na pomerne ľahké ukončenie ich rastu, ako aj na okolnosť, že primiešankiny pôsobia prenášaním reťaze za vzniku nových voľných radikálov a zrejme s väčšou dĺžkou reťazí pred ich ukončením. Obmedzenosť rozkladu varnej kyseliny je dávno známou okolnosťou, podobne ako aj urýchľovanie rozkladu niektorými „katalyzátormi“, ako sú napr. tiosírany. O. Samuelson [4] pripisuje okolnosť, „že vôbec je možné variť sulfitovým spôsobom“, práve rozkladu tiosíranov pri zahrievaní varných kyselín, takže tieto látky pôsobiace ako katalyzátor, ktoré pri tepelnom rozklade jednak vznikajú, jednak zanikajú, nemôžu dosiahnuť takú koncentráciu, aby sa ich účinkom rozložil celý obsah kysličníka siričitého. Teória o reťazových reakciách umožňuje iné vysvetlenie účinku primiešankín, včítane tiosíranov, k čomu sa vrátíme v niektorej ďalšej našej práci.

Rozdiel v závislosti rozkladu od tvaru nádoby medzi tlmenými a netlmenými roztokmi by bolo možné vysvetliť dvojakým spôsobom. Jedna možnosť je, že podmienkou vzniku voľných radikálov $\bullet\text{HSO}_3$ je prítomnosť hydrosulfitových iónov, ktoré ako je známe, sú v netlmených roztokoch kysličníka siričitého pri vysokej teplote prítomné len v nepatrnej miere. Keby však mala platiť schéma pre sulfonáciu lignínu voľným radikálom $\bullet\text{HSO}_3$, nedala by sa takto dobre vysvetliť okolnosť, že sa lignín sulfónuje aj netlmenými roztokmi SO_2 , a to dokonca rýchlejšie a pri nižšej teplote ako v tlmených roztokoch.

Druhým vysvetlením by bolo, že aj v netlmených roztokoch vznikajú voľné radikály, ale s podstatne kratšou strednou dobou života, takže je pravdepodobnejšie ich narazenie na iné reaktívne molekuly, napr. lignínu, a menej pravdepodobná je ich dezaktivácia na stenách nádoby. Podľa tohto predpokladu je však zasa ťažšie vysvetliť, prečo sa glukóza oxyduje na kyselinu glukónovú v tlmených roztokoch, avšak nie v netlmených, ako aj okolnosť, prečo rozklad kyseliny mravčej alebo i glukózy dosahuje vyšší stupeň v tlmených roztokoch. Aj k týmto otázkam sa ešte vrátíme v našich ďalších prácach.

Veľmi zaujímavým je zistenie, že tiosírany zostávajú v zahrievaných roztokoch nerozložené, ak ich na konci zahrievania neodplyníme, ale necháme vychladnúť s celým obsahom nerozloženého SO_2 . Okolnosť, že tento rozklad nastal skutočne pri odplynení, dokázali sme aj tým, že povarením takto ochladeného roztoku sme dosiahli rozloženie tiosíranov s hojným vylúčením elementárnej síry a s poklesom obsahu $\text{S}_2\text{O}_3'$ na približne takú výšku ako v odplynených roztokoch. Keďže teda tiosírany zostávajú nerozložené v neodplynených roztokoch, museli by sa tu prejavili silnejším katalytickým vplyvom

na ďalší rozklad kyseliny. Pretože sa však takýto vplyv nijako neprejavil, bude potrebné podrobiť podrobnejšiemu rozboru aj otázku tohto údajného katalytického vplyvu tiosíranov.

Rozklad v autokláve — podľa množstva vzniknutej kyseliny sírovej — dosiahol ešte vyšší stupeň ako v kadičke. Nie je však možné posúdiť, či v dôsledku väčšieho priemeru nádoby alebo katalytickým vplyvom kovového materiálu.

Súhrn

Zistilo sa, že rozklad roztokov kysličníka siričitého za horúca prebieha rôzne v nádobách rôzneho priemeru.

Roztok s obsahom 2,40—4,42 % SO_2 , s prísadou 10 g/l glukózy a 8 g/l NaOH, alebo aj bez týchto prísad, v sklenených rúrkach otvorených alebo zatavených o priemere 2 cm a v kadičke o priemere 11 cm zahrievan sa súčasne po dobu 3½ hod. na 150 °C. V užších rúrkach sa rozložilo menej kysličníka siričitého, vzniklo menej kyseliny sírovej, tiosíranov a elementárnej síry ako v širšej kadičke. Rozdiel bol veľmi výrazný po zahrievaní s prísadou aj glukózy, aj sodného líhu, menej výrazný bol s prísadou samotnej glukózy alebo samotného NaOH.

V zatavených rúrkach po ochladení zostali prítomné tiosírany nerozložené, kým v otvorených rúrkach a v kadičke sa pri odplynení rozložili za vzniku ekvivalentného množstva elementárnej síry.

Výsledky potvrdzujú názor, že pri rozklade kysličníka siričitého za horúca ide o reťazovú reakciu, pri ktorej sa voľné radikály viac dezaktivujú na stenách užších nádob než širších.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (VIII) ЗАВИСИМОСТЬ ХОДА РАЗЛОЖЕНИЯ ВАРНОЙ КИСЛОТЫ НА ФОРМЕ ПОСУДЫ

ИВАН СЛАВИК

Отдел дерева, целлюлозы и искусственных волокон Химического института
Словацкой Академии Наук в Bratislave

Выводы

Было обнаружено, что разложение сернистого ангидрида при высших температурах проходит по разному в посуде различной формы.

Раствор с содержанием 2,40—4,42 % SO_2 с примесью 10 г/л глюкозы и 8 г/л NaOH или же без этих примесей нагревался в открытых или запаянных стеклянных трубках, диаметром в 2 см. и в стаканчиках диаметром в 11 см. одновременно в течении 3½ часов при 150 °C. В узких трубках разложилось менее сернистого ангидрида, получилось меньше серной кислоты, серноватисто-кислых солей, чем в стаканчике более широкого диаметра. Разница была очень выразительной при нагревании с примесью глюкозы и гидроокиси натрия, менее выразительной при примеси одной глюкозы или же одного NaOH.

В запаянных трубках после охлаждения остались серноватистокислые соли неразложившимися, тогда как в открытых трубках и в стаканчике при удалении газов настало разложение за возникновения эквивалентного количества элементарной серы.

Результаты подтверждают взгляд, что при разложении сернистого ангидрида при высших температурах идет о цепную реакцию, при которой свободные радикалы дезактивируются больше на стенах узкой посуды, чем на стенах посуды широкой.

Поступило в редакцию 30. 6. 1958 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (VIII) ABHÄNGIGKEIT DES VERLAUFS DER ZERSETZUNG DER KOCHSÄURE VON DER GESTALT DES GEFÄSSES

IVAN SLÁVIK

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

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass die Zersetzung der Lösungen von Schwefeldioxyd in der Hitze in Gefässen mit verschiedenem Durchmesser verschiedenartig verläuft.

Eine Lösung mit einem Gehalt von 2,40—4,42 % SO_2 , mit einem Zusatz von 10 g/l Glucose und 8 g/l NaOH, oder auch ohne diese Zusätze, wurde in offenen oder zugeschmolzenen Glasröhren von 2 cm Durchmesser, und in einem Becherglas mit einem Durchmesser von 11 cm gleichzeitig während einer Dauer von 3 ½ Stunden auf 150 °C erhitzt. In den engeren Glasröhren zersetzte sich weniger Schwefeldioxyd, bildete sich weniger Schwefelsäure, Thiosulfate und elementarer Schwefel, als im breiteren Becherglas. Dieser Unterschied zeigte sich sehr ausgeprägt nach dem Erhitzen mit einem Zusatz sowohl von Glucose, als auch von Natronlauge, weniger ausgeprägt dagegen war er dort, wo entweder ein Zusatz von Glucose allein, oder von NaOH allein verwendet wurde.

In den zugeschmolzenen Röhren verblieben nach dem Abkühlen die anwesenden Thiosulfate unzersetzt, während sich diese in den offenen Glasröhren und im Becherglas beim Entgasen unter Bildung einer äquivalenten Menge elementaren Schwefels zersetzen.

Diese Ergebnisse bestätigen die Ansicht, dass es sich bei der Zersetzung von Schwefeldioxyd in der Hitze um eine Kettenreaktion handelt, bei welcher sich die freien Radikale mehr an den Wänden engerer Gefässe, als an jenen breiterer Gefässe deaktivieren.

In die Redaktion eingelangt den 30. 6. 1958

LITERATÚRA

1. Bogdanov Ž. V., Ž. obšč. chim. 7, 2284 (1937); podľa N. J. Nikitina, *Chemie dřeva*, Praha 1956, 460. — 2. Eliašberg M. G., *Novyje napravlenija v oblasti intenzifikacii i soveršenstvovaniija sulfitcelljuloznogo proizvodstva*, Leningrad 1956. — 3. Haber F., Willstätter R., Ber. 64, 2844 (1931), — 4. Samuelson O., Westlin A., *Svensk Papperstidn.* 50, č. 11B, 149 (1947).

Došlo do redakcie 30. 6. 1958

Adresa autora:

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.