

STARNUTIE SCHWEIZEROVHO ČINIDLA

RADISLAV DOMANSKÝ

*Slovenská akadémia vied, Laboratórium pre výskum dreva, celulózy a umelých vlákien
v Bratislave*

Hoci od objavenia Schweizerovho činidla — amoniakálneho vodného roztoku hydroxydu meďnatého — ktoré slúži na rozpúšťanie celulózy, uplynulo už takmer sto rokov [1], ešte aj dnes sú nejasnosti, pokiaľ ide o jeho chemické chovanie a najmä procesy, prebiehajúce pri rozpúšťaní celulózy v tomto činidle. Po stránke chemickej jeho podstatnou složkou je komplexný amoniakálny hydroxyd meďnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, ktorého existenciu, ako aj pomer amoniaku k meď v tomto činidle prvý dokázal N. Bonsdorff [2] štúdiom elektrickej vodivosti. Tento fakt bol neskôr potvrdený meraniami spektrálno-fotometrickými [3]. Novšie existenciu tetramokomplexu dvoj-
mocnej meď vo vodných amoniakálnych roztokoch polarograficky dokázal M. V. Stackelberg [4]. Čiastočky meďnatoamoniakového komplexu nie sú však rozptýlené monomolekulove, ale sa shlukujú v čiastočky koloidnej veľkosti. Na túto skutočnosť po prvýkrát upozornil E. Grimaux [5]. Koloidná povaha Schweizerovho roztoku a meďnatoamoniakových komplexov vôbec sa novšie dokázala štúdiom niektorých fyzikálnych vlastností [6], ako aj sledovaním sedimentačnej rovnováhy pri použití ultracentrifúgy [7].

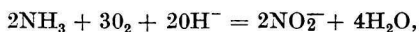
Schopnosť Schweizerovho činidla — skráteno pomenovaného kuoxam — rozpúšťať celulózu závisí od koncentrácie meď i amoniaku. Zhruba možno o nej povedať, že rastie silne so stúpajúcim obsahom meď i čiastočne aj amoniaku [8]. Jednako však nie je výhodné prechádzať k roztokom s príliš vysokým obsahom meď pre ich veľkú nestálosť, podmienenú pomerne malou a ne-
definovateľnou rozpustnosťou hydroxydu meďnatého v amoniakálnych vodných roztokoch [9]. Rozpustnosť hydroxydu meďnatého v amoniakálnych vodných roztokoch sa však značne zväčšuje prítomnosťou niektorých organických látok, schopných tvoriť s dvojmocnou meďou rozpustné komplexy [10]. Túto skupinu organických látok predstavujú polyhydroxyslúčeniny, pričom prítomnosť iných funkčných skupín obyčajne neprekáža. V praxi pridávame do Schweizerovho činidla najčastejšie sacharózu alebo glukózu v množstve, ktoré neprevyšuje 2 g na 1 liter. Pridaný cukor zvyšuje rozpustnosť hydroxydu meďnatého a tým zamedzuje jeho vylučovanie z roztoku, čím sa zväčšuje stá-

losť a predlžuje doba použiteľnosti činidla. Okrem toho cukor čiastočne chráni celulózu pri rozpúšťaní pred účinkom kyslíka. Cukor vo Schweizerovom činidle teda pôsobí predovšetkým ako stabilizátor a potom ako antioxydant.

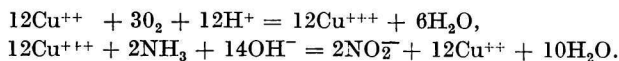
Schweizerovo činidlo pri dlhšom skladovaní stráca svoju rozpúšťaciu schopnosť a stáva sa nepoužiteľným. Tento jav sa nazýva starnutím. Je všeobecne známe, že jednou z príčin tohto starnutia je zmena obsahu amoniaku a medi. Pri dlhšie trvajúcom skladovaní nastáva úbytok amoniaku, podmieňujúci sníženie rozpustnosti hydroxydu meďnatého, ktorý sa potom ako hnedočierna srazenina obyčajne vylučuje vo forme povlaku na skle zásobnej fľaše. Skúsenosť však ukazuje, že niekedy Schweizerov roztok stráca rozpúšťaciu schopnosť, bez toho že by obsah medi alebo amoniaku klesol pod dovolenú medzu alebo že by sa objavily nejaké viditeľné zmeny. Zistiť a preskúmať príčiny tohto druhu starnutia kuoxamu bolo predovšetkým predmetom predloženej práce.

Schweizerov roztok obsahuje značné množstvo amoniaku (podľa čs. noriem 20%), ktorý spôsobuje jeho vysokú alkalitu. Preto pri styku so vzduchom, prirodzene, pohlcuje sa prítomný CO_2 za vzniku uhličitanu amónneho.

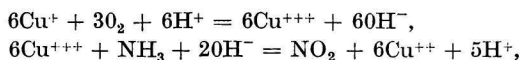
Vodné roztoky amoniaku, prípadne i amónnych solí ľahko podliehajú za určitých okolností oxydácii vzdušným kyslíkom za vzniku dusitanov. Táto reakcia prebieha pri ožarovaní ultrafialovými lúčmi [11]. L. Gion [12] dokázal, že oxydáciu spôsobuje ozón, vznikajúci ožarovaním kyslíka. Keďže však naproti tomu ultrafialové lúče rozkladajú dusitany, koncentrácia dusitanu amónneho v ožarovanom vodnom roztoku amoniaku nemôže dosiahnuť vyšší stupeň. Avšak už z prác C. F. Schönbaina je známe, že amoniak vo vodnom roztoku, ktorý sa za obvyčajnej teploty ani kyslíkom ani vzduchom neoxyduje, veľmi ľahko podlieha oxydácii za prítomnosti kovovej medi, Cu_2O , CuO , CuCO_3 alebo iných meďnatých solí, pričom je zaujímavé, že Cu_2O má omnoho väčšiu účinnosť ako CuO . Kyslíčníky katalyticky urýchľujú oxydáciu prenášaním kyslíka. Niektorí bádatelia [14] predpokladali prechodnú tvorbu vyššieho kyslíčníka Cu_2O_3 , ktorý vyvoláva oxydáciu amoniaku, iní [15] sa domnievali, že amoniak sa oxyduje kyslíčnikom meďnatým a prechodne vzniknutý kyslíčník meďný sa kyslíkom oxyduje späť na CuO . Novšie študoval oxydáciu amoniaku vo vodnom prostredí, katalyzovanú meďou a jej slúčeninami. E. Müller [16] so svojimi spolupracovníkmi, ktorý zistil, že táto oxydácia prebieha len v alkalickom prostredí. Ak namiesto $\text{Cu}(\text{OH})_2$ použijeme ako katalyzátor napr. CuSO_4 , oxydácia už nenastane v dôsledku zvýšenia kyslosti. Podobne prísada $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ spomaľuje a brzdí oxydáciu omnoho viac ako K_2SO_4 . V závere predpokladá, že oxydácia amoniaku, prebiehajúca podľa rovnice:



rozdeľuje sa na dva čiastkové procesy, ktoré možno vyjadriť rovnicami:



Skutočnosť, že ióny Cu^+ obzvlášť silne urýchľujú oxydáciu, vysvetľuje dvoma rovnicami:



pričom práve v ich väčšej jednoduchosti vidí príčinu vysokej katalytickej účinnosti Cu^+ .

Pretože Schweizerovo činidlo obsahuje značné množstvo amoniaku a aj katalyzátor (hydroxyd meďnatý) je prítomný v dostatočnom množstve, predstavuje sústavu ľahko oxydovateľnú vzdušným kyslíkom [17].

Prítomnosť nitritu vo Schweizerovom činidle možno analyticky dokázať rôznymi skúškami. Najjednoduchším spôsobom je farebná reakcia s difenylaminom. Trocha difenylamínu rozpustíme v koncentrovanej kyseline sírovej a pridáme kvapku skúšaného Schweizerovho roztoku. Prítomnosť dusitanu sa prejavuje fialovým zafarbením. Túto reakciu dávajú aj niektoré látky s oxydačnými vlastnosťami. Dvojmocná meď však nepatrí do tejto skupiny. Veľmi jednoducho možno dokázať nitrit vo Schweizerovom činidle (pomocou m-fenyléndiamínu) podľa P. Griessa [18]. Do roztoku m-fenyléndiamínu v kyseline sírovej kvapneme skúšané činidlo a za prítomnosti nitritu vznikne žltohnedé zafarbenie.

Použitie látky a experimentálna časť

Skúšky rozpúšťacej schopnosti Schweizerovho činidla sme robili s viskózou celulórou, ktorá obsahovala 90% α -celulózy, 0,13% popola, 95% sušiny, 3,86% drevnej gumy a vykazovala 0,51% extraktu a 7,81% straty máčaním. Schweizerov roztok sme pripravili rozpúšťaním elektrolytickej medi v amoniaku za súčasného prebublávania prúdu vzduchu roztokom [19]. Používali sme činidlo so štandardnou koncentráciou medi i amoniaku podľa čs. noriem (15 g Cu v 1000 ml, 20% NH_3).

Rozpúšťaciu schopnosť kuoxamu sme sledovali rozpúšťaním tejto celulózy, jemne a rovnomerne rozvláknenej, v množstve potrebnom na vytvorenie 1%-ného roztoku. Celulózu sme rozpúšťali podľa J. Hostomského [28] v sklenených hrubostenných rúrkach o dĺžke 17 cm s vnútorným priemerom 13 mm, ktoré sa na oboch koncoch uzavierali gumovými zátkami. Vo vnútri rúrok bolo vždy umiestené sklené teliesko o dĺžke asi 5,5 cm, o priemere 9 mm, ktoré vážilo okolo 8 g a slúžilo na premiešavanie roztoku pri rozpúšťaní celu-

lôzy. Obsah každej rúrky sme zistili kalibráciou s vodou a podľa neho sme presne vypočítali navážku celulózy. Keďže celulóza rozpustená v kuoxame sa veľmi ľahko oxyduje vzdušným kyslíkom [20], čím sa značne mení aj jej rozpustnosť [21], pri rozpúšťaní sme úplne vylúčili vzduch z rúrky. Úplné odstránenie vzduchových bublínok z rozpúšťacej rúrky sme dosahovali zvláštnym postupom pri plnení. Rúrku sme najprv uzavreli spodnou zátkou a vsunuli sme do nej naváženú celulózu i s miešacím telieskom. Potom sme rúrku úplne až po jej horný koniec naplnili roztokom kuoxamu a pozorne uzavreli hornou zátkou, opatrenou v strede úzkym kanálikom, ktorý umožňoval odtok nadbytočného vzduchu i rozpúšťacieho činidla. Nakoniec sme kanálik uzatvorili otaveným kúskom tenkej sklenej tyčinky. Takto pripravenú rozpúšťaciu rúrku sme upevnili do miešacieho stroja, ktorý otáčaním s frekvenciou 20 obrátok za minútu privádzal miešacie teliesko do pohybu pozdĺž vertikálnej osi od jedného konca rúrky k druhému. Doba miešania a rozpúšťania bola pri všetkých skúškach rovnaká a trvala 30 minút.

Nerozpustený podiel celulózy sme stanovovali vázkove. Vzniknutý roztok, resp. suspenziu celulózy vo Schweizerovom činidle sme filtrovali skleným filtračným téglikom G3, zachytenú nerozpustenú časť sme premývali vodou okyslenou kyselinou octovou a nakoniec len destilovanou vodou až do odstránenia modrého zafarbenia. Potom sme ju sušili pri 105° C do konštantnej váhy a nakoniec vážili.

Nájdene výsledky

Najprv sme sledovali vplyv prítomného uhličitanu amónneho na rozpúšťanie celulózy. Pre tento účel sme používali Schweizerovo činidlo so stálym obsahom medi i amoniaku, do ktorého sme postupne pridávali uhličitan amónny vo forme jemného prášku tak, že jeho koncentrácia v kuoxame pravidelne vzrastala po jednom grame v rozsahu od 2 g/1000 ml až do 20 g/1000 ml. Vzorky celulózy sme rozpúšťali v takto upravených roztokoch kuoxamu a skúšali sme jej rozpustnosť. Zistili sme, že pokiaľ bola koncentrácia uhličitanu amónneho nižšia ako 8 g/1000 ml, Schweizerovo činidlo celulózu úplne rozpúšťalo. Pri koncentráciách ležiacich medzi 8 g/1000 ml a 13 g/1000 ml dispergovala sa celulóza v kuoxame na veľmi jemné suspenzie, ktoré nebolo možné filtrovať, pretože úplne upchávaly póry filtra. Filtráciu bolo možné vykonať len po zriedení tejto suspenzie. Zriedením kuoxamom sa podstatne zvýšila filtrovateľnosť týchto suspenzií, ktoré potom obyčajne úplne prešli filtrom. Pri zriedení vodou sa podľa očakávania časť suspenzie vysrážala a ostala na filtri, zvyšok prešiel do filtrátu. Ak bola koncentrácia uhličitanu amónneho vyššia ako 13 g/1000 ml, ostával nerozpustený zvyšok, ktorý bolo možné ľahko odfiltrovať.

Množstvo tohto zvyšku sa zvyšovalo so stúpajúcim obsahom uhličitanu amónneho a pri koncentrácii tohto uhličitanu 20 g/1000 ml blížilo sa váhe rozpúšťanej vzorky celulózy.

Závislosť rozpúšťacej schopnosti Schweizerovho roztoku od množstva prítomného dusitanu amónneho sme sledovali rovnakým spôsobom. Štandardný roztok kuoxamu s koncentráciou 20 g NH_4NO_2 v 1000 ml sme si pripravili podvojnou reakciou vypočítaného množstva $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ s potrebným množstvom $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ v čerstvo pripravenom štandardnom Schweizerovom činidle. Srazeninu BaCO_3 sme vylúčili z rozpúšťadla sedimentáciou. Roztoky kuoxamu s rôznym množstvom NH_4NO_2 od koncentrácie 2 g/1000 ml až do 20 g/1000 ml sme si pripravovali potom miešaním. Pri pozorovaní rozpustnosti rozvláknenej celulózy v tomto činidle sa ukázalo, že za opísaných podmienok mednatoamoniakové činidlo rozpúšťa celulózu, len pokiaľ koncentrácia dusitanu amónneho nie je vyššia ako 13 g/1000 ml. Len čo jeho koncentrácia prevyšuje túto medzu, ostáva nerozpustený zvyšok celulózy, ktorého množstvo rastie so stúpajúcou koncentráciou NH_4NO_2 a pri obsahu 20 g NH_4NO_2 v 1000 ml je jeho váha 95% celkovej váhy rozpúšťanej celulózy. Oblasť koncentrácií dusitanu amónneho, pri ktorých by sa tvorily nefiltrovaťelné suspenzie, ako sa objavila za prítomnosti uhličitanu amónneho, sme nepozorovali.

Pri skúmaní závislosti rozpúšťacej schopnosti Schweizerovho činidla od množstva prítomných alkálií, konkrétne od NaOH, sme zistili, že štandardný mednatoamoniakový roztok rozpúšťal dokonale celulózu len potiaľ, pokiaľ koncentrácia hydroxydu sodného nepresahovala medznú hodnotu 4 g/1000 ml. V koncentračnom rozsahu medzi 4 g/1000 ml a 14 g/1000 ml dispergovala sa celulóza za vzniku ťažko filtrovaťelných suspenzií. Pri koncentráciách vyšších ako 14 g NaOH v 1000 ml ostávala časť celulózy nerozpustená. Pri koncentrácii 20 g NaOH v 1000 ml bol nerozpustený zvyšok 4% celkového množstva celulózy.

Uvedené pokusy so Schweizerovým činidlom sa robily bez stabilizátora. Pri ich opakovaní s činidlom obsahujúcim okrem označených prísad sacharózu v množstve 3 g/1000 ml sa v podstate získaly rovnaké hodnoty s odchýlkami ležiacimi v rozmedzí experimentálnych chýb.

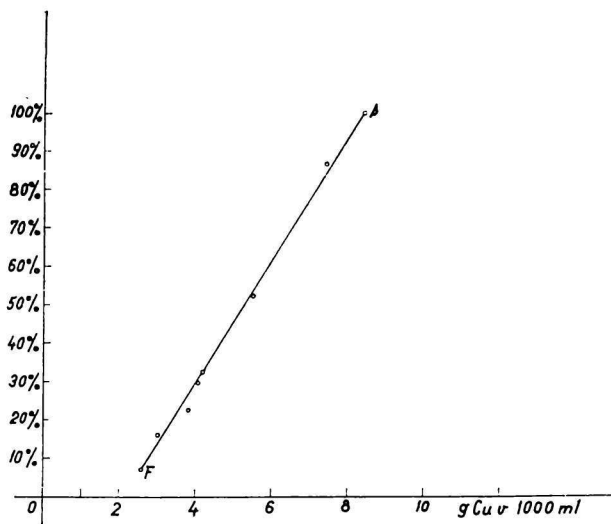
Niektorí autori [22] už skôr poukázali na to, že prítomnosťou stabilizátorov sa síce zväčšuje rozpustnosť CuOH_2 v amoniaku a tým aj stálosť roztoku, avšak schopnosť činidla rozpúšťať celulózu sa pritom zmenšuje. Skúšali sme preto rozpúšťať celulózu v štandardnom mednatoamoniakovom činidle s rôznymi koncentraciami sacharózy. Zistili sme, že celulóza sa dokonale rozpúšťala, len pokiaľ koncentrácia sacharózy neprestúpila hodnotu 35 g v 1000 ml roztoku. Pri koncentráciách sacharózy medzi 35—40 g v 1000 ml vznikaly ťažko filtrovaťelné suspenzie a až vtedy, keď koncentrácia sacharózy bola vyššia

ako 40 g/1000 ml, ostával nerozpustený zvyšok. Keďže koncentrácia sacharózy, fungujúcej ako stabilizátor meďnatoamoniakového činidla, nebýva obyčajne vyššia ako 2 g/1000 ml, t. j. menšia ako 6% možnej medznej hodnoty, možno jej vplyv na rozpúšťaciu schopnosť tohto činidla prakticky zanedbať. Táto úvaha súhlasí s výsledkami, uvedenými v predchádzajúcom odseku.

Ďalej sme študovali vplyv teploty na starnutie Schweizerovho činidla. Postupovali sme tým spôsobom, že vzorky skúšaného roztoku, zatvorené vo fľašiach s dobre tesniacimi zábrusovými zátkami, upevnenými drôtom, aby nenastalo ich vytlačenie a úbytok amoniaku vyprchaním, vkladali sme do termostatu udržiavajúceho konštantnú teplotu 50° C. S časom na čas sme tieto vzorky vyberali, chladili a skúšali ich rozpúšťaciu schopnosť. Tieto pokusy sme robili jednak s činidlom bez stabilizátora, jednak s činidlom obsahujúcim 3 g sacharózy v 1000 ml. Pozorovali sme, že meďnatoamoniakové roztoky bez stabilizátora veľmi rýchlo, obyčajne za 4—5 hodín, javily zjavnú zmenu, pozostávajúcu v usadzovaní hnedočierneho kysličníka meďnatého na sklenom povrchu nádoby. Množstvo vylúčeného kysličníka rástlo s časom. Rozpúšťacia schopnosť tohto činidla, takto ochudobňovaného o meď, postupne klesala a ostávaly stále sa zväčšujúce nerozpustené podiely celulózy. Meďnatoamoniakové činidlo s prísadami sacharózy javilo omnoho väčšiu stálosť. Vylučovanie kysličníka meďnatého v tomto prípade nastávalo omnoho ťažšie, a to tým neskoršie, čím vyššia bola koncentrácia stabilizátora. Avšak čas, potrebný na to, aby za rovnakej koncentrácie stabilizátora nastalo vylučovanie CuO v roztokoch obsahujúcich to isté množstvo medi i amoniaku, ale oddelene pripravovaných, je rôzny. Vylučovanie CuO zrejme závisí aj od stavu koloidných čiastočiek amoniakálneho hydroxydu meďnatého, ktorý podmieňuje ich aglomeračnú schopnosť [23]. Napr. v jednom prípade štandardný roztok kuoxamu, obsahujúci 3 g sacharózy v 1000 ml, javil pri 50° C prvé náznaky vylučovania CuO po 72 hodinách, v inom prípade nebolo zrejme vylučovanie účinkom tej istej teploty pozorovať ani po uplynutí 24 dní. Rozpúšťacia schopnosť Schweizerovho činidla so stabilizátorom bola zachovaná potiaľ, pokiaľ nenastalo vylučovanie kysličníka meďnatého. Stav roztoku celulózy rozpustenej v čerstvom meďnatoamoniakovom činidle a v tom istom činidle udržiavanom pri teplote 50° C po ľubovoľnú dobu, bez toho že by nastalo vylučovanie CuO, bol nezmenený v tom smysle, že množstvo 0,05 *n* roztoku síranu amónneho, potrebné na to, aby nastalo vylučovanie rozpustenej celulózy, bolo stále to isté. Sledovali sme potom závislosť medzi množstvom rozpustenej celulózy a obsahom medi v činidle pri teplotnom starnutí. Obsah medi sme stanovili jodometricky [24]. S predlžovaním doby zahrievania na 50° C obsah medi v roztoku klesal v činidle bez stabilizátora vylučovaním CuO na stenách a súčasne klesalo množstvo rozpustenej celulózy (tab. 1).

čas v hod.	čínidlo bez stabilizátora			čínidlo obsahujúce 3 g sacharózy		
	váha neroz- pusteného zvyšku	množstvo rozpustenej celulózy v %	obsah medi v roztoku	váha neroz- pusteného zvyšku	množstvo rozpustenej celulózy v %	obsah medi v roztoku
0	—	100	14,60	—	100	14,60
23,5	0,0223	86,5	7,52	—	100	14,60
49	0,0785	52,6	5,55	—	100	14,60
73	0,1113	32,8	4,23	—	100	14,60
144	0,1166	29,5	4,10	—	100	14,60
267,5	0,1285	22,3	3,85	—	100	14,60
579,5	0,1390	16,0	3,05	—	100	14,60

Ak vyjadríme graficky závislosť medzi množstvom rozpustenej celulózy v percentách jej celkovej navážky a obsahom medi v kuoxame pri starnutí



Obr. 1. Množstvo rozpustenej celulózy v percentách navážky pri úbytku medi vo Schweizerovom činidle vylučovaním kyslíčnika mednatého.

účinkom teploty 50°C, dostaneme obr. 1, z ktorého je zrejmé, že táto závislosť je lineárna. Malé odchýlky si vysvetlíme experimentálnymi chybami. Toto zistenie rovnako ako výsledky skôr uvedené ukazujú na to, že rozpúšťacia schopnosť Schweizerovho činidla sa zmení účinkom zvýšenej teploty len v tom prípade, keď nastane vylučovanie medi a tým úbytok jej obsahu. Graf obrazu 1 nám potom vlastne

udáva krivku rozpustnosti celulózy. Bod A označuje najnižšiu koncentráciu medi, potrebnú na to, aby nastala úplná dispergácia celulózy za opísaných podmienok. Podľa W. Kumichela [21] javia sa na rozpúšťacej krivke celulózy vo Schweizerovom činidle dva úseky. Ak je koncentrácia medi nižšia ako 2,6 g medi v 1000 ml, rozpúšťajú sa najmä látky sprevádzajúce celulózu a látky vzniknuté oxydáciou a odbúraním celulózy, zvlášť pokiaľ majú

nízku molekulovú váhu. V tomto prípade rozpúšťacia krivka má lineárny priebeh s veľmi malou strmou. Až pri koncentrácii medi nad prahovou hodnotou 2,6 g/1000 ml nastáva vlastné rozpúšťanie celulózy a rozpúšťacia krivka má lineárny charakter so strmou značne vyššou. Preto si musíme predstaviť, že na spodnom okraji nastáva zlom našej rozpúšťacej krivky v prahovom bode *F*, a ak prejdeme ďalej k ešte nižším koncentráciám medi, nastáva už len mierny úbytok rozpusteného množstva celulózy.

Konečne sme za teploty 50° C porovnali chovanie Schweizerovho činidla stabilizovaného v jednom prípade dvoma gramami sacharózy, v inom prípade dvoma gramami glukózy. Zistili sme, že zatiaľ čo pri podiele stabilizovanom sacharózou nastalo vylučovanie CuO za 38 hodín, pri podiele stabilizovanom glukózou nenastalo vylučovanie CuO ani po 360 hodinách. Toto zistenie súhlasí s výsledkami práce S. N. Danilova a A. S. Kazakeviča [25], ktorí našli, že glukóza buď sama, alebo v smesi s kyselinou vínnoú predstavuje najlepší stabilizátor Schweizerovho činidla.

Diskusia

Pri starnutí Schweizerovho roztoku uplatňujú sa všetky opísané zjavy. Zatiaľ čo úbytok medi alebo amoniaku predstavuje zmeny ľahko zistiteľné, prírastok uhličitanu, dusitanu a alkálií nemožno zistiť analytickými skúškami, bežne používanými v laboratóriách pre chémiu celulózy. Uhličitan a dusitan amónny vznikajú účinkom vzduchu na činidlo. Ich množstvo závisí jednak od spôsobu prípravy, jednak od prístupu vzduchu k činidlu pri jeho používaní. Alkálie sa dostávajú do činidla buď pri jeho príprave, alebo vylúhovaním zo skla. Schweizerovo činidlo sa niekedy pripravuje rozpúšťaním hydroxydu meďnatého v amoniaku [26]. Tento hydroxyd meďnatý sa získava z roztoku síranu meďnatého srážaním s amoniakom. Z práce M. R. Mehrotra a N. R. Dhara [27] je známe, že pri srážaní meďnatých solí sa na vznikajúcom hydroxyde meďnatom adsorbujú ióny Na⁺, resp. K⁺ v značnej miere. Táto adsorpcia javí tendenciu dosiahnuť určitú medznú hodnotu. Odstránenie adsorbovaných alkálií premývaním sa nedarí. Preto na prípravu srazeniny Cu(OH)₂ treba použiť čistý CuSO₄, neobsahujúci alkálie. Zvyšovanie koncentrácie alkálií v Schweizerovom roztoku nastáva ďalej vylúhovaním zo skla. Množstvo týchto alkálií silne závisí od druhu skla. Ak podľa informácie Ing. Kolomana Rausa uvádzime, že sklo *Sial*, ktoré je odolným chemickým sklom, po trojhodinovom varení so 150 ml vodného roztoku uvedeného činidla uvoľnilo zo 100 cm² povrchu tuhých látok v gramoch:

činidlo	vylúhované
H ₂ O dest.	0,0012
5% NaOH	0,0579
5% Na ₂ CO ₃	0,0373
5% NH ₄ Cl	0,018

nie je možné vylúhovanie fľaše, ktorá nie je zo skla tak vysoko odolného, 20%-ným roztokom amoniaku ani za laboratórnej teploty pokladať za bezvýznamné zvlášť preto, že hydroxyd sodný i za nízkych koncentrácií značne snižuje rozpúšťaciu schopnosť Schweizerovho roztoku.

Schweizerovo činidlo pripravujeme v praxi dvoma rôznymi spôsobmi, a to buď rozpúšťaním srazeniny $\text{Cu}(\text{OH})_2$ v amoniaku [26], alebo rozpúšťaním medi v amoniaku za súčasného prívodu kyslíka alebo vzduchu [19]. Podľa uvedených príčin starnutia Schweizerovho roztoku nevýhody prvého spôsobu spočívajú v adsorpcii [27] iónov SO_4^{2-} a alkálií srazeninou a v ich ťažkom vymytí. Nevýhody druhého spôsobu sú zasa v tom, že je daná rozsiahla možnosť tvorbe dusitanu, prípadne aj uhličitanu amónneho.

Záverom možno povedať, že starnutie Schweizerovho činidla je zjavom komplexným, podmieneným niekoľkými príčinami, z ktorých každá sa s prípadu na prípad uplatňuje v rôznom stupni.

Сúhrн

Študovaly sa zmeny, ktoré nastávajú vo Schweizerovom činidle pri jeho skladovaní a spôsobujú zmenšovanie jeho schopnosti rozpúšťať celulózu. Úbytok amoniaku vyprehávaním a vylučovanie kysličníka mednatého tvoria dvojicu takých zmien, ktoré možno ľahko zistiť bežnými analytickými skúškami. Vylučovanie kysličníka mednatého je podporované zvýšením teploty, avšak účinkom niektorých stabilizátorov (sacharózy, glukózy a pod.) sa dá silne potlačiť. Okrem toho však pri dlhšie trvajúcom skladovaní môže nastať zväčšenie koncentrácie uhličitanu amónneho pohlcovaním kysličníka uhličitého zo vzduchu alebo aj zvyšovanie koncentrácie dusitanu amónneho oxidáciou amoniaku vzdušným kyslíkom. Prítomnosť obidvoch uvedených látok silne snižuje rozpúšťaciu schopnosť Schweizerovho činidla. Aj malé množstvá alkálií, ktoré sa dostávajú do roztoku vylúhovaním zo skla, zaiste nepriaznivo pôsobia na rozpúšťaciu schopnosť činidla.

СТАРЕНИЕ РЕАКТИВА ШВЕЙЦЕРА

РАДИСЛАВ ДОМАНСКИ

Словацкая академия наук, лаборатория исследования дерева, целлюлозы и искусственных волокон, Бритислава

Выводы

Исследованы изменения происходящие в аммиачном растворе окиси меди (реактива Швейцера), при его хранении в складах. Эти изменения вызывают уменьшение его способности растворять целлюлозу. Убыль аммиака вследствие испарения и выделения окиси меди образуют пару таких изменений, которые можно легко определять обычными аналитическими испытаниями. Осаждение

окиси меди поддерживается повышением температуры, но действием некоторых стабилизаторов (сахарозы, глюкозы и др) можно его сильно замедлять. Кроме того при более длительном хранении в складе могут произойти увеличение концентрации углекислого аммония путем поглощения двуокси углерода и воздуха или увеличение концентрации азотистокислого аммония путем окисления аммиака воздушным кислородом. Присутствие обоих этих соединений сильно понижает растворяющую способность реактива Швейцера. Также малые количества щелочи, которые пропадают в раствор растворением стекла, действуют неблагоприятно на растворяющую способность реактива.

Получено в редакции 1-го сентября 1953 г.

ALTERUNG VON SCHWEIZER REAGENS

RADISLAV DOMANSKÝ

Slowakische Akademie der Wissenschaften, Laboratorium für Holz-, Cellulose- und Kunstfasernforschung

Zusammenfassung

Es wurden die Veränderungen untersucht, welche in Schweizers Reagens bei seiner Lagerung entstehen und die seine Fähigkeit Cellulose aufzulösen, verringern. Die Abnahme von Ammoniak durch Verflüchtigung und Ausscheidung von Kupferoxyd ist leicht durch gangbare analytische Prüfungen festzustellen. Die Ausscheidung von Kupferoxyd wird durch Temperaturerhöhung unterstützt, aber durch Einfluss einiger Stabilisatoren (Saccharose, Glucose u. a.) kann man diese stark unterdrücken. Bei länger andauernder Lagerung kann ausserdem eine Vergrösserung der Konzentration von Ammoniumcarbonat durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft entstehen oder auch eine Steigerung der Konzentration von Ammoniumnitrit bei der Oxydation von Ammoniak durch atmosphärischen Sauerstoff verursacht werden. Die Anwesenheit beider angeführten Substanzen verringert bedeutend die Lösungsfähigkeit von Schweizers Reagens. Auch kleine Alkalienmengen, welche in die Lösung durch Auslaugen von Glas gelangen, wirken sicher ungünstig auf die Lösungsfähigkeit des Reagens.

In die Redaktion eingelangt den 1. IX. 1953

LITERATÚRA

1. Schweizer E., J. pr. Chem. 72, 109 (1857).
2. Bonsdorff N., Z. anorg. Chem. 41, 184 (1904).
3. Hantzsch A., Robertson P. W., Ber. 41, 4332 (1908).
4. Stackelberg M. v., Freyhold H. v., Z. Elektrochem. 46, 120 (1940).
5. Grimaux E., Bull. Soc. Chim. 42, 156 (1884).
6. Bhatnagar S. S., Gyole Dina Nath, Prasad Mata, Kolloid Z. 44, 79 (1928).
7. Stamm A. J., J. Amer. Chem. Soc. 52, 3047 (1930).
8. Kumichel W., Papierfabrikant 36, 497 (1938).
Jolley L. J., J. Text. Inst. 30, T4-T41 (1939).
- Archipov M. I., Pakšver A. B., Ž. priklad. chim. 12, 894 (1939).
- Archipov M. I., Charitonova V. P., Ž. priklad. chim. 22, 1030 (1949).
9. Ettisch G., Hellriegel E., Krüger D., Ber. 67, 22 (1934).
- Mehrotra R. C., Gosh G., Proc. Natl. Acad. Sci. India 15A, 161 (1946).
- Archipov M. I., Ž. priklad. Chim. 21, 235 (1948).
- Archipov M. I., Pakšver A., Podbornova N. I., Ž. priklad. chim. 23, 181 (1950).
10. Ishii Naojiro, J. Soc. Chem. Ind. Japan 36, 487B-90B (1933).
- Danilov N., Kazakevič A. S., Ž. priklad. chim. 13, 1667 (1940).
- Archipov M. I., Pakšver A., Ž. priklad. chim. 16, 356 (1943).
- Reihlen H., Z. anorg. Chem. 257, 340 (1948).
- Deuel H., Neukom H., Makromol. Chem. 4, 97 (1949).

11. Berthelot D., Gaudechon H., C. R. 152, 522 (1911).
12. Gion L., C. R. 195, 421 (1932).
13. Schönbein C. F., J. pr. Chem. 70 (1857).
Schönbein C. F., J. pr. Chem. 82, 232 (1861).
14. Loew O., J. pr. Chem. (2) 18, 299 (1878).
15. Traube M., *Gesammelte Abhandlungen*, Berlin 1899, 395.
16. Müller E., Wiebolds H., Eggersglüs H., Ullig F., Z. Elektrochem. 32, 110 (1926).
17. Pakšver A., Zlatoustovskaja A., Ž. priklad. chim. 17, 259 (1944).
18. Griess P., Ber. 11, 624 (1878).
Treadwell F. P., *Kurzes Lehrbuch anal. Chem. I*, Wien 1946, 337.
19. Sieber R., *Die chem. echn. Untersuchungs-Methoden Zellstoff- und Papierindustrie*, Berlin 1943, 517.
20. Staudinger H., Jurisch J., Papierfabrikant 35, 469 (1937).
21. Kumichel W., Papierfabrikant 36, 497 (1938).
22. Danilov S., Brochina D., Martinova Je., Ž. priklad. chim. 10, 1615 (1937).
Jolley L. J., J. Text. Inst. 30, T4-T41 (1939).
23. Schenck H. E., J. phys. Chem. 23, 283 (1919).
24. Scott W. W., *Stand. Methods chem. Analysis*, New York 1948, 1887.
25. Danilov S. N., Kazakevič A. S., Ž. priklad. chim. 13, 1667 (1940).
26. Sieber R., *Die chem. techn. Untersuchungs-Methoden Zellstoff- und Papierindustrie*, Berlin 1943, 531.
27. Mehrotra M. R., Dhar N. R., J. phys. Chem. 33, 216 (1929).
28. Hostomský J., *Int. Assoc. Test. Mat.*, London Congress, 1937, 448.
Hostomský J., Papír a celuloza 9, 1 (1947).

Došlo do redakcie 1. IX. 1953