

BEITRAG ZUR POLAROGRAPHISCHEN BESTIMMUNG DES AN TANNIN GEBUNDENEN WISMUTS

V. MANSFELD, Z. BÁRTA

Organofarma, Nationalunternehmen, Prag

Zusammenfassung

Zwecks Kontrolle von Heilmitteln wird in dieser Arbeit eine neue Anordnung zur polarographischen Bestimmung des an Tannin gebundenen Wismuts vorgeschlagen.

In die Redaktion eingelangt den 15. VIII. 1954

LITERATÚRA

1. Březina M., Zuman P., *Polarografie v lékařství, biochemii a farmácii*, Praha 1952, 51.
2. Bayerle V., *Trav. chim.* 44, 514 (1925).

Došlo do redakcie 15. VIII. 1954

PRÍSPEVOK K STANOVENIU HEMICELULÓZ

M. JAMBRICH, A. PIKLER, A. BAJZOVÁ

*Katedra chemickkej technológie dreva a umelých vlákien Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave*

V jednej zo svojich prác [5] opísali sme metódy izolovania hemicelulóz a rozviedli sme pojem hemicelulóz vo výrobe umelých vlákien.

V tejto práci chceme poukázať na dôležitosť analytického stanovenia koncentrácie hemicelulóz pri operatívnom riadení výroby.

Hemicelulózy sa v prevádzke stanovujú:

1. pri celulóze,
2. v prevádzkových lúhoch:
 - a) v hnedom,
 - b) dialyzačnom,
 - c) odpadovom.

Najbežnejšou metódou kvantitatívneho stanovenia koncentrácie hemicelulóz je oxydačná metóda. Princíp tejto metódy spočíva v tom, že v kyslom prostredí zoxydujeme dvojchrómanom draselným všetky prítomné organické látky a z úbytku $K_2Cr_2O_7$ vypočítame obsah hemicelulóz.

Reakcia prebieha takto:



Nadbytočný $K_2Cr_2O_7$ stanovujeme s $FeSO_4$ na feroin alebo jodometricky.

Táto metóda, i keď nevystihuje množstvo tých ktorých organických zložiek nachádzajúcich sa v lúhoch, berie sa ako základná metóda a je najpoužívanejšia. Ďalším nedostatkom uvedenej metódy je jej zdĺhavosť.

Pre operatívne riadenie výroby niekedy nám postačuje menej presná, ale rýchla metóda, napr. pri regenerácii lúhov (dialyzačných). Z uvedených dôvodov sme sa vo svojej práci zamerali na stanovenie hemicelulóz týmito fyzikálnymi metódami:

1. kolorimetrické stanovenie hemicelulóz,
2. polarimetrické stanovenie hemicelulóz.

Metóda kolorimetrického stanovenia hemicelulóz je vo výrobe známa, postupuje sa však vizuálnym spôsobom, pri ktorom dochádza k značným chybám.

Polarimetrické stanovenie koncentrácie hemicelulóz sa zatiaľ v prevádzke nepoužíva.

Experimentálna časť

1. Kolorimetrické stanovenie hemicelulóz

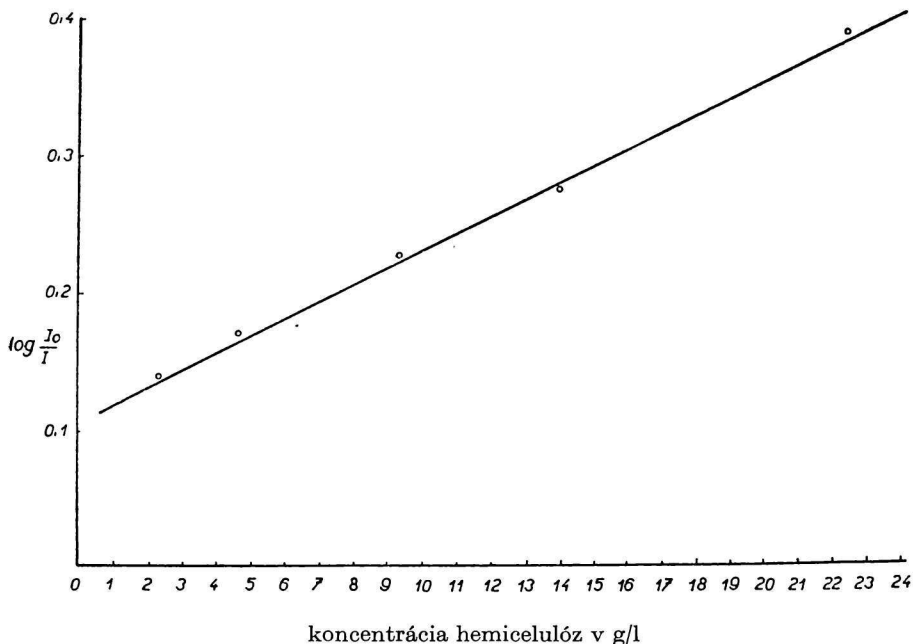
Táto metóda je založená na princípe, že do lúhu obsahujúceho hemicelulózy pridáme určitý nadbytok oxydovadla ($K_2Cr_2O_7$). Na oxydáciu spotrebujú hemicelulózy určité množstvo $K_2Cr_2O_7$, ktorého úbytok je úmerný koncentrácii hemicelulóz. Zmenou koncentrácie $K_2Cr_2O_7$ zmení sa aj intenzita absorbovaného svetla. Pri každej vzorke s rozličným obsahom hemicelulóz dostávame odlišnú hodnotu E (extinkcia), t. j. $\log \frac{I_0}{I}$, ktorá je úmerná nespotrebovanému množstvu $K_2Cr_2O_7$, teda nepriamo úmerná koncentrácii hemicelulóz, vyjadrenej v móloch na jeden liter.

Prakticky sme postupovali tým spôsobom, že sme prevádzkové lúhy (hnedý, žltý, odpadový a dialyzačný) postupne zriedovali hydroxydom sodným príslušnej koncentrácie, čím sme dostali lúhy s rozličnou koncentráciou hemicelulóz. Do 1 ml vzorky sme pridali 10 ml $N-K_2Cr_2O_7$ a 5 ml koncentrovanej H_2SO_4 . Roztok sme zriedili destilovanou vodou a zahriali do varu. Po vychladnutí sme pripravené vzorky doplnili do 100 ml a kolorimetrali na Langeho fotokolorimetri (zelený filter). Langeho fotokolorimeter

Tab. 1. Závislosť extinkcie od koncentrácie hemicelulóz

odpadový lúh		žltý lúh		hnedý lúh		dialyzačný lúh	
konc. hem. v mól/l	$\log \frac{I_0}{I}$	konc. hem. v mól/l	$\log \frac{I_0}{I}$	konc. hem. v mól/l	$\log \frac{I_0}{I}$	konc. hem. v mól/l	$\log \frac{I_0}{I}$
0,000059	0,185	0,000527	0,285	0,00143	0,400	0,000014	0,092
0,000092	0,200	0,000422	0,235	0,00114	0,332	0,000024	0,095
0,000123	0,210	0,000316	0,216	0,000859	0,281	0,000036	0,096
0,000185	0,220	0,000263	0,201	0,000573	0,235	0,000073	0,105
0,000278	0,250	0,000272	0,178	0,000286	0,174		
0,000371	0,297	0,000105	0,154	0,000143	0,148		

sme vykalibrovali destilovanou vodou tak, aby sa úchylka galvanometra pohybovala v rozmedzí 100 dielkov. Potom sme kyvetu destilovanej vody zamenili skúmanou vzorkou. Keďže obsah (hrúbka roztoku) absorboval viac svetla, galvanometer zaznamenal výchylku, ktorá je priamo úmerná koncentrácii vyšetrovaného roztoku (koncentrácia hemicelulóz vyjadrená v mól/l, prepočítaná na m. v. 162). Zistené hodnoty extinkcie sú zhrnuté v tab. 1.



Graf 1. Závislosť extinkcie od koncentrácie hemicelulóz v hnedom lúhu.

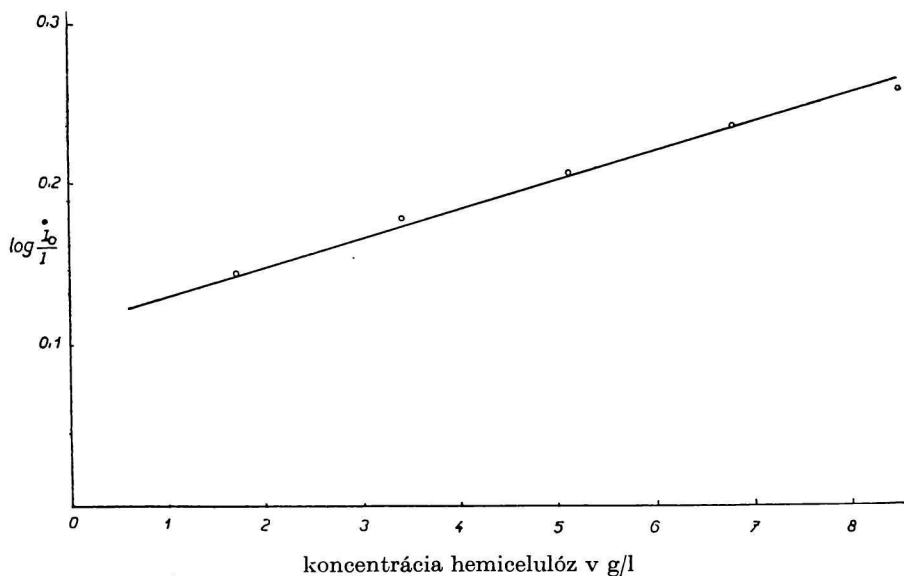
Závislosť extinkcie od koncentrácie hemicelulóz v g/l (vyhodnotenie pre prevádzkové koncentrácie hemicelulóz) je pre hnedý lúh znázornená na grafe 1, pre žltý na grafe 2, pre odpadový na grafe 3 a pre dializačný na grafe 4.

Z porovnania jednotlivých grafov vidieť, že so stúpajúcou koncentráciou hemicelulóz extinkcia rastie lineárne. Sú tu však sprievodné zjavy, ktoré majú záporný vplyv na presnosť stanovenia. Je to obsah iných sprievodných organických látok. V dôsledku týchto faktorov matematický výpočet koncentrácie hemicelulóz nepodáva presný obraz o skutočnej koncentrácii hemicelulóz. Pri grafickej metóde, t. j. pri odčítaní hemicelulóz z grafu na základe nameranej extinkcie (kalibračný graf) dostávame vyhovujúce výsledky.

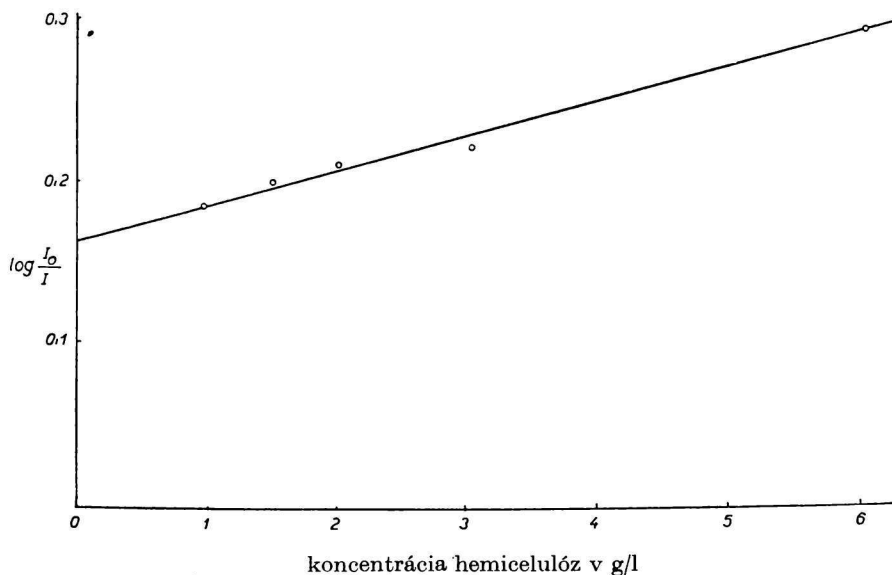
2. Stanovenie koncentrácie hemicelulóz na základe optickej otáčavosti polarizovaného svetla

Skutočnosť, že hemicelulózy otáčajú rovinu polarizovaného svetla, dala nám podklad pre ich kvantitatívne stanovenie. V práci nám išlo o to, nájsť vyhovujúcu a rýchlu metódu

na stanovenie koncentrácie hemicelulóz v prevádzkových lúhoch so zreteľom na dialyzačný lúh. Pre tento účel sme brali vzorky priamo z prevádzky, z ktorých sme urobili kalibračné grafy pre každý lúh osobitne týmto spôsobom: koncentráciu hemicelulóz prevádzkových lúhov sme znižovali zriedovaním, a to lúhom o príslušnej koncentrácii bez hemicelulóz. Polarizovali sme na Fričovom polarimetri, v trubici o dĺžke 2 dm, pri 20 °C, $\lambda = D$ (sodíková čiara = 5892,5 Å).



Graf 2. Závislosť extinkcie od koncentrácie hemicelulóz v žltom NaOH.



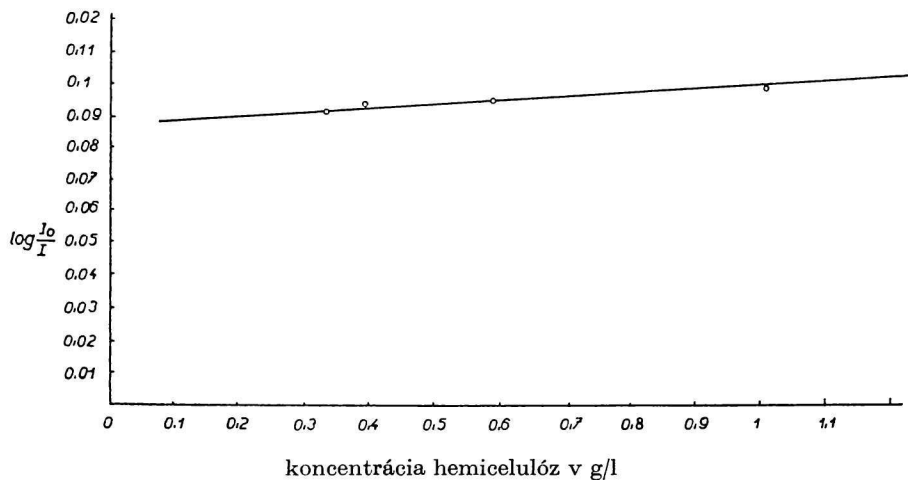
Graf 3. Závislosť extinkcie od koncentrácie hemicelulóz v odpadovom NaOH.

Pre výpočet $[\alpha]^*$ sme použili známy vzorec z polarimetrie:

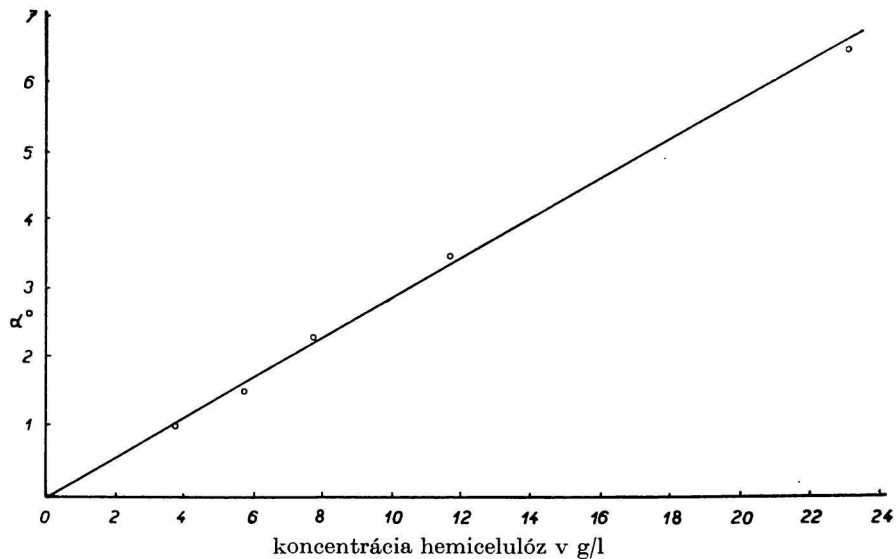
$$[\alpha]^* = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c},$$

kde $[\alpha]^*$ = špecifická otáčavosť,
 α = uhol otočenia v stupňoch,
 l = dĺžka trubice v dm,
 c = koncentrácie v g/100 ml.

Hodnoty namerané pre jednotlivé lúhy uvádzame v tab. 2.



Graf 4. Závislosť extinkcie od koncentrácie hemicelulóz v dialyzačnom NaOH.

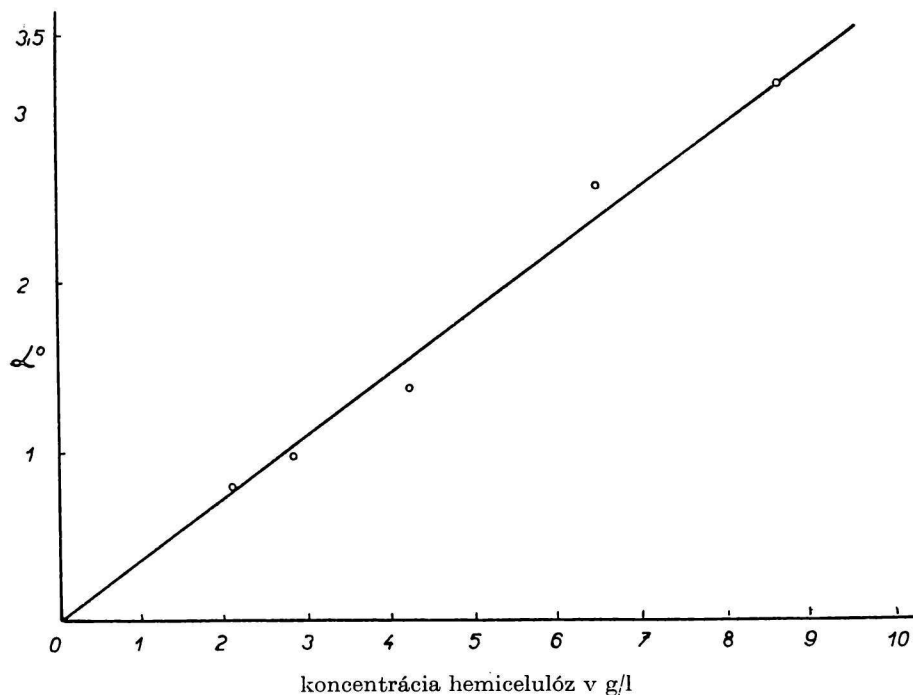


Graf 5. Závislosť optickej otáčavosti od množstva hemicelulóz v hnedom NaOH.

Tab. 2. Závislosť optickej otáčavosti v stupňoch od koncentrácie hemicelulóz

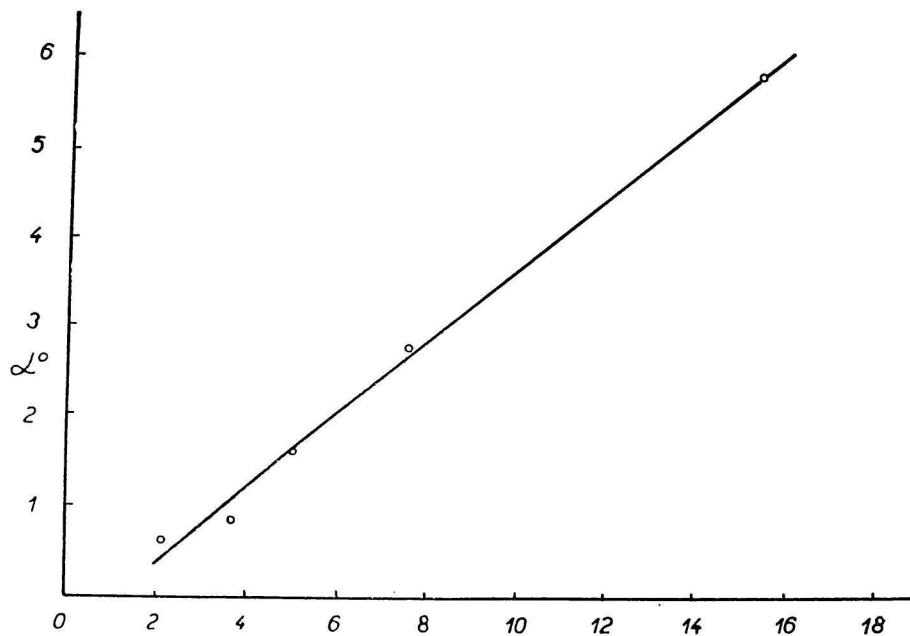
hnedý lúh o konc. NaOH 206,0 g/l			žltý lúh o konc. NaOH 216,4 g/l			odpadový lúh o konc. NaOH 10 g/l		
konc. hem. v g/100 ml	α	$[\alpha]^*$	konc. hem. v g/100 ml	α	$[\alpha]^*$	konc. hem. v g/100 ml	α	$[\alpha]^*$
2,323	—6,5	138	0,855	—3,2	187,1	1,514	—6,0	198,6
1,161	—3,5	150	0,427	—1,4	163,7	0,757	—2,8	184,8
0,774	—2,3	148	0,285	—1,0	175,4	0,506	—1,6	160,0
0,580	—1,5	129	0,213	—0,8	187,1	0,378	—0,8	105,8
0,387	—1,0	129	0,641	—2,6	203,1	0,216	—0,6	138,8

dialyzačný lúh o konc. NaOH 75,6 g/l			dialyzačný lúh o konc. NaOH 71,6 g/l konc. hemicelulóz pod 2,8—3 g/l		
0,307	—0,81	130,2	0,212	+0,5	117,8
0,398	—1,1	138,1	0,181	+0,7	193,3
0,750	—2,4	160,0	0,273	+0,4	73,2
0,350	—1,0	142,0	0,291	+0,2	34,3
0,300	—0,8	133,3	0,236	+0,4	84,7
			0,175	+0,64	182,8

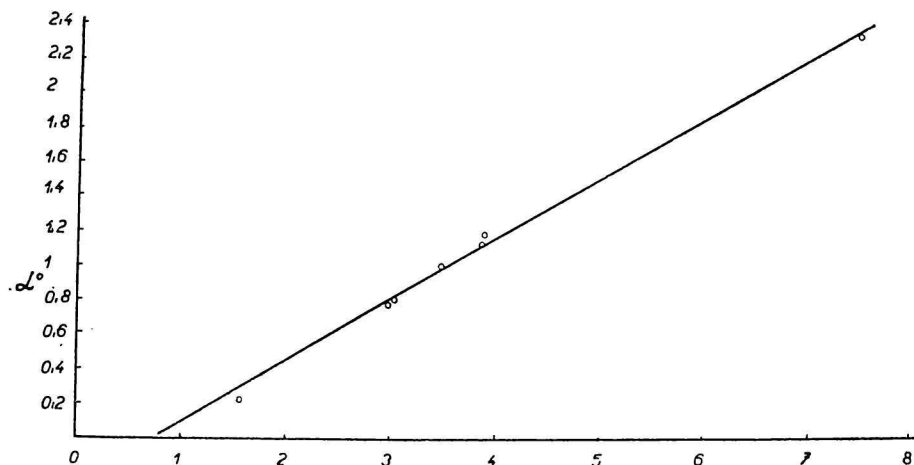


Graf 6. Závislosť optickej otáčavosti od množstva hemicelulóz v žltom lúhu.

Vyhodnotenie závislosti optickej otáčavosti od koncentrácie hemicelulóz v g/l je pre hnedý lúh uvedené na grafe 5, pre žltý na grafe 6, pre odpadový na grafe 7, pre dialyzačný (—) na grafe 8, pre dialyzačný (+) na grafe 9.



koncentrácia hemicelulóz v g/l
Graf 7. Závislosť optickej otáčavosti od množstva hemicelulóz v odpadovom NaOH.



koncentrácia hemicelulóz v g/l
Graf 8. Závislosť optickej otáčavosti od množstva hemicelulóz v dialyzačnom NaOH nad 2,8—3 g/l hemicelulóz. Otáčavosť *minus*.

Matematický výpočet koncentrácie hemicelulóz pri polarimetrickej metóde
Pre výpočet vychádzame zo vzorca:

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot [\alpha]^*}$$

Priemerné hodnoty špecifických otáčavostí sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3.
Priemerné špecifické otáčavosti

druh lúhu	$[\alpha]^*$
hnedý	138
žltý	183,28
odpadový	163,5
dialyzačný (—)	166,6
dialyzačný (+)	128,4

Koncentráciu hemicelulóz vypočítavame podľa týchto upravených vzorcov:

$$c_1 = \alpha \cdot 3,62$$

koncentrácia hemicelulóz v g/l v hnedom lúhu

$$c_2 = \alpha \cdot 2,72$$

koncentrácia hemicelulóz v g/l v žltom lúhu

$$c_3 = \alpha \cdot 3,05$$

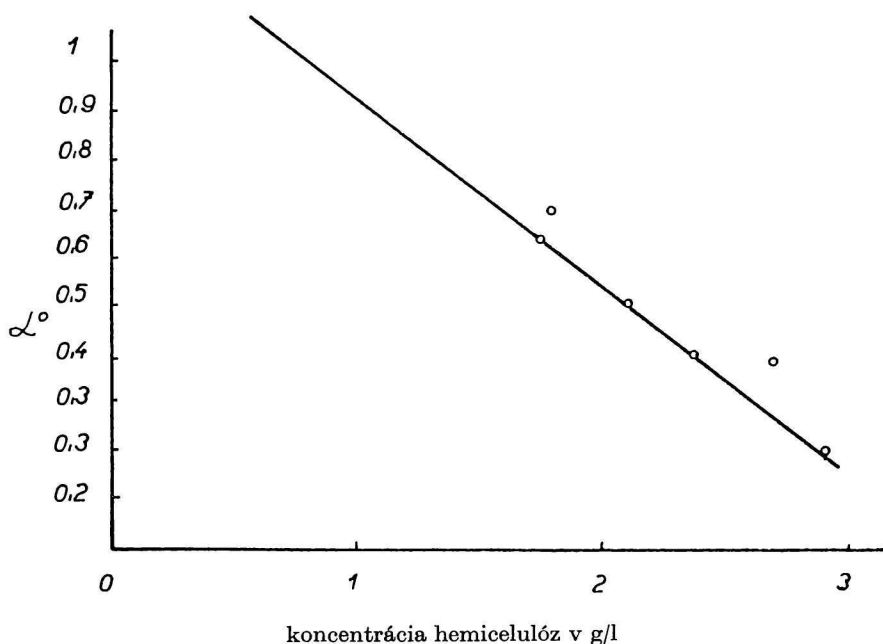
koncentrácia hemicelulóz v g/l v odpadovom lúhu

$$c_4 = \alpha \cdot 3,03$$

koncentrácia hemicelulóz v g/l v (—) dialyzačnom lúhu

$$c_5 = \alpha \cdot 3,89$$

koncentrácia hemicelulóz v g/l v (+) dialyzačnom lúhu



Graf 9. Závislosť optickej otáčavosti od množstva hemicelulóz v dialyzačnom NaOH pod 2,8—3 g/l hemicelulóz. Otáčavosť plus.

Matematickú formuláciu sme overili na vzorke odpadového lúhu. Výsledky sú zahrnuté v tab. 4.

Tab. 4. Porovnanie výsledkov

α	$\alpha \cdot 3,05$ v g/l	oxydačná metóda v g/l	grafická metóda v g/l	chyba merania	
				matematická metóda	grafická metóda
4,2	12,8	10,8	10,4	2,0	0,4
4,4	13,4	10,6	10,9	2,8	—0,3
3,2	9,76	10,1	8,9	—0,34	1,2
3,8	11,59	11,1	10,3	0,49	0,8

Priemerná chyba podľa matematickej formulácie je + 1,66 g/l, podľa grafického odčítania 0,67 g/l.

Úprava matematickej formulácie pre odpadový lúh

$$\frac{\Sigma c = \alpha \cdot 3,05}{\Sigma c = \text{oxydačná metóda}} = 1,127.$$

Prevrátená hodnota tohto faktora je desaťnásobkom koncentrácie živíc a tukov prítomných v lúhu:

$$\frac{1}{1,127} = 0,887 = 10 \cdot E,$$

kde E = extrakt v g/l.

Z toho plynie:

$$c = \alpha \cdot 3,05 \cdot 10 \cdot E.$$

Z uvedeného vyplýva, že faktor pre výpočet koncentrácie hemicelulóz v odpadovom lúhu (3,05) treba skorigovať na 2,706, čím sa chyby pri matematickom výpočte značne zmenšia.

Vyhodnotenie výsledkov merania

Na zistenie koncentrácie hemicelulóz kolorimetrickou metódou zostavili sme kalibračné grafy pre každý lúh osobitne. Hodnoty $\log \frac{I_0}{I}$ pre štyri druhy lúhov v porovnaní s rovnakými koncentraciami hemicelulóz sú rozličné. Ak vypočítame molárne extinkčné koeficienty pre jednotlivé lúhy, zistíme, že sú odlišné. Príčina odchýlok molárnych extinkčných koeficientov závisí od množstva sprievodných látok, ktoré pri jednotlivých lúhoch sú rozličné. Tento faktor má priamy vplyv na stanovenie koncentrácie hemicelulóz. Preto matematická formulácia sa pre ich výpočet nehodí. Po interpolácii nameraných hodnôt nanesených na grafe možno grafické odčítanie koncentrácie hemicelulóz považovať pre prax za uspokojivé.

V literatúre sa uvádza, že hemicelulózy sú látky opticky aktívne, ľavotočivé [1]. To sme potvrdili aj pri sledovaní optickej aktivity hemicelulóz v prevádz-

kových lúhoch. Ak máme na mysli hemicelulózy po stránke chemickej (pentózy, hexózy a polyurónové kyseliny), tieto sa do celulózy dostávajú pomerne v malom množstve. Ich koncentrácia v jednotlivých lúhoch je malá [2]. Optická otáčavosť pre lúhy z prevádzky pri koncentrácii hemicelulóz až do ca 28 g/l stúpne na 7—8° doľava. Nazdávame sa preto, že rovinu polarizovaného svetla otáčajú i deštrukčné podiely celulózy o nízkom polymeračnom stupni.

Všetky polarimetrické merania vynesené na grafy vykazujú lineárnu závislosť.

$[\alpha]^*$ závisí aj od druhu rozpúšťadla. Ak tento poznatok aplikujeme na naše stanovenia, zistíme, že táto hodnota závisí aj od koncentrácie lúhu, keďže poznáme i alkalickú deštrukciu celulózy [3]. Stupeň deštrukcie závisí od koncentrácie lúhu a od času, ktoré nie sú v prevádzke rovnaké.

V našom prípade špecifické otáčavosti pri rozličných lúhoch sú rozličné. Príčinou toho je:

1. vplyv koncentrácie NaOH a času na deštrukciu vyšších polymérov hemicelulóz,

2. menlivý obsah rozpustného podielu živíc v jednotlivých lúhoch. Aj tieto otáčajú rovinu polarizovaného svetla doľava.

Na otáčanie roviny polarizovaného svetla doprava máme tento názor:

Cez semipermeabilnú blanu dialyzačných aparátov prechádza do vody NaOH, ako aj monoméry sprievodných látok. Vyššie frakcie sa cez blanu nedostávajú. Zistili sme, že dialyzačný lúh o koncentrácii hemicelulóz pod 2,8—3 g/l otáča rovinu polarizovaného svetla doprava. Predpokladáme, že sú to monoméry, ktoré prešli dialýzou, a to hexózy a sodné soli urónových kyselín. Svoje tvrdenie odôvodňujeme takto:

1. V dialyzačnom lúhu sme dokázali redukujúce cukry (0,035 g/l), t. j. hexózy, ktoré otáčajú rovinu polarizovaného svetla doprava.

2. Literatúra uvádza, že urónové kyseliny otáčajú rovinu polarizovaného svetla doprava [4]. Zistili sme ich kvalitatívne v dialyzačnom lúhu.

3. Ako dôsledok uvedených tvrdení sme pozorovali, že ak nám obsah hemicelulóz stúpol nad 3 g/l, dostávajú sa cez dialyzačnú blanu vyššie frakcie hemicelulóz, t. j. blana je poškodená. Otáčavosť je opačná, t. j. mínus.

Matematická formulácia výpočtu koncentrácie hemicelulóz má chyby ca ± 1 —2 g/l hemicelulóz, kým grafická iba do 0,5—0,8 g/l.

Pre prax je výhodné, že ak lúh otočí rovinu polarizovaného svetla doprava, dialyzačné aparáty bežia dobre. V prípade otočenia doľava treba na aparátoch najst chybu (dialyzačné plachty).

Súhrn

V práci sledovali autori kolorimetrické a polarimetrické stanovenie koncentrácie hemicelulózu v prevádzkových lúhoch. Zistili, že je možné použiť obe metódy, avšak polarimetrická metóda je rýchlejšia. Ďalej preskúmali, že monoméry prechádzajú do dialyzačného lúhu a otočia rovinu polarizovaného svetla doprava. Tento poznatok aplikujú autori na prevádzkové pomery pre rýchlu kontrolu dialyzačných aparátov.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

М. ЯМБРИХ, А. ПИКЛЕР, А. БАЙЗОВА

Кафедра химической технологии дерева и искусственных волокон Словацкого ВТУЗа, Братислава

Выводы

Авторами исследованы калориметрическое и поляриметрическое определения концентрации гемицеллюлоз в щёлоках. Определена применимость обоих методов, но поляриметрический метод оказался более скорым. Определено, что мономеры в диализирующем растворе переходят в диализированный щёлок и вращают плоскость поляризации поляризованного света вправо. Это сведение применяется для быстрого производственного контроля диализационных приборов.

Получено в редакции 2-го июля 1954 г.

BEITRAG ZUR BESTIMMUNG VON HEMIZELLULOSE

M. JAMBRICH, A. PIKLER, A. BAJZOVÁ

Lehrstuhl für die chemische Technologie des Holzes und der Kunstfasern an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

In ihrer Arbeit verfolgten die Autoren die kolorimetrische und polarimetrische Bestimmung der Konzentration der Hemizellulose in Betriebslauge. Sie kamen zu der Erkenntnis, dass es möglich ist, beide Bestimmungsmethoden anzuwenden, jedoch ist die polarimetrische Methode die raschere. In ihrer Arbeit stellten sie fest, dass die Monomeren in die dialysierte Lauge übergehen und die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts drehen. Diese Erkenntnis übertragen sie auf die Betriebsverhältnisse zum Zwecke einer raschen Kontrolle der Dialysierapparate.

In die Redaktion eingelangt den 2. VII. 1954

1. Kürschner K., *Chemie dreva (Technologia dreva II)*, Bratislava 1952, 326.
2. Kerk I., Bayley I. W., Arnold I., *Arboretum* 15, 327 (1934).
3. Hägglund E., Klingstedt F., *Cellulosechem.* 9, 77 (1928).
4. O'Dwyer M. H., *Cellulosechem.* 17, 501 (1923).
5. Pikler A., Jambrich M., Bajzová A., *K otázke izolácie hemicelulóz*, *Chem. Zvesti* 1, (1955).

Došlo do redakcie 2. VII. 1954

O HALOGENÁCII LIGNÍNU*

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Bádanie v oblasti halogenácie lignínu je veľmi zaujímavým odvetvím chémie lignínu a pravdepodobne z toho dôvodu bolo mu venovaných pomerne veľa prác. Nemožno však ani zďaleka povedať, že by tematika halogenácie lignínu bola úplne vyčerpaná. Ba naopak niektorí bádatelia sú názoru, že práce o halogenácii nedoniesli všetko to, čo sa od nich očakávalo [1, 2]. Preto treba ešte viac zvýšiť úsilie o zaplnenie a odstránenie medzier, ktoré tu ešte sú, a to tým viac, že štúdium halogenácie lignínu neslúži jedine teórii, ale má svoj bezprostredný odraz v praxi. Napríklad pri bielení buničiny ide v podstate o halogenáciu, resp. chloráciu lignínu. Tak isto sa zdá, že halogenáciou možno zvýšiť zužitkovanie lignínu ako priemyslového odpadu.

Vo svojom referáte v krátkosti spomeniem doterajšie výsledky v oblasti fluorácie, chlorácie, bromácie a jodácie lignínu, ktoré doplním vlastnými poznatkami, získanými pri práci s „alkalisulfitolignínom“ (označovaným skratkou AS-lignín) a s niektorými inými druhmi lignínu, a konečne spomeniem možnosti praktického využitia chlórovaného AS-lignínu.

Fluorácia lignínu

Ako sa oznamuje v poslednej a dosiaľ najpodrobnejšej monografii o ligníne [3], o fluorácii lignínu niet v literatúre zmienok. Jedinou zlúčeninou fluóru, ktorá sa doteraz použila v súvislosti s lignínom, je bezvodý fluorovodík, slúžiaci na izoláciu, resp. rýchle stanovenie lignínu v dreve [4, 5, 6].

My sme sa pokúsili nafluórovať lignín nepriamo, a to cez chlórovaný lignín pripravený z AS-lignínu. Je totiž známe, že alifaticky viazaný chlór [7], ba

* Prednesené na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.