

STANOVENIE A HODNOTENIE OBSAHU SOLÍ V TRIESLIVÁCH PRIRODZENÝCH A SYNTETICKÝCH A V TRIESLOVÝCH BREČKÁCH

V. KUBELKA ml., A. BLAŽEJ

Ústav koželužstva a chémie vody Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Vplyv pH, obsah solí a kyselín v prirodzených a syntetických trieslivách¹ a v trieslových brečkách je predmetom štúdia mnohých výskumných chemikov. Je to celkom pochopiteľné, pretože tieto faktory, a to najmä pomer obsahu kyselín a solí, a nie iba sama aktívna kyslosť vyčiňovacích brečiek, z najväčšej časti ovplyvňujú priebeh triesločinenia, akosť a typ hotového výrobku triesločinennej usne.

Najčastejším kontrolným stanovením v prevádzkach tejto výroby je meranie pH vyčiňovacích roztokov. Obsah solí sa ani v jednom našom kožiarskom závode nestanovuje. Príčinou sú najmä metodické nedostatky vlastného analytického stanovenia.

V tejto práci sme sa súborne zaoberali otázkou solí v trieslivách a trieslových brečkách. Hlavný dôraz sa však kládol na štúdium syntetických triesliv domácej výroby z hľadiska obsahu solí.

Pokusné vyčiňovanie

Pre štúdium sa vybrali tieto druhy triesliv:

A. trieslivá prirodzené: výťažok valonkový (21)

výťažok dubový (22)

výťažok smrekový (23)

výťažok sulfit. quebracho (25)

štandardná zmes prirodzených triesliv: mimóza, smrek, dub
(pomer 3 : 1 : 1) (1)

B. trieslivá syntetické: Tanigan extra A (2)

Irgatan AG I (3)

Trieslivo K₁ (4)

Trieslivo naftaléndifenové (5)

Kortan KN (6)

Kortan extra B (7)

Kortan Que 1 (8)

Sulfitcelulózový výťažok v prášku (11)*

C. zmes syntetických triesliv a štandardná zmes prirodzených triesliv v pomere 1 : 1:

Tanigan extra A + zmes (12)

Trieslivo K₁ + zmes (13)

Trieslivo naftaléndifenové + zmes (14)

Kortan KN + zmes (15)

Kortan extra B + zmes (16)

¹ Z hľadiska technologického treba rozlišovať pojem trieslivo a trieslovina. Trieslivo je látka obsahujúca triesloviny. Trieslovina je látka, ktorá vyčiňuje kožu na useň a má aj iné ďalšie vlastnosti charakteristické pre túto skupinu látok.

Pre väčšiu názornosť a lepšiu prehľad budeme ďalej v tabuľkách a grafoch používať len číslo príslušného triesliva uvedené v zátvorke.

Ako surovina na vyčiňovanie sa použila domáca hovädzina, konzervovaná solením, o váhe 30 kg. Holina bola pripravená podľa predpisu uvedeného v THK, roč. 1949, č. 10. Vyčiňovalo sa vo veľkých akumulátorových nádobách o obsahu 20 l, pomer holiny ku brečke bol 1 : 6. V brečkách pripravených z uvedených triesliv bola holina vyčiňovaná v pokoji; brečky boli vždy po určitých intervaloch prilepené od 7—60 °E. Po prilepení a vyčerpaní sa vždy podrobili chemickému rozboru.

Pri všetkých trieslivách sa pred použitím urobil rozbor.

A. Chemický rozbor prirodzených triesliv

druh	voda %	triesl. %	netriesl. %	nerozp. %	kvocient čistoty	návažok g/l
výťažok valonkový	9,5	68,3	21,9	0,3	76	6,0
výťažok smrekový	9,7	51,3	34,9	4,1	60	6,5
výťažok dubový	11,6	58,4	30,0	0	66	6,0
sulfit. quebracho	11,1	81,1	7,8	0	91	6,0
výťažok mimóзовý	10,5	72,5	17,0	0	81	6,0

Okrem základných výťažkov, t. j. výťažku valonkového, smrekového, dubového a sulfit. quebracha brali sme na vyčiňovanie aj štandardnú zmes prirodzených triesliv: mimózu, smrek a dub v pomere 3 : 1 : 1, počítané na čisté triesloviny. Z tejto zmesi sme pre vyčiňovanie pripravili zmiešané brečky so syntetickými trieslivami.

B. Chemický rozbor syntetických triesliv

druh	voda %	triesl. %	netriesl. %	nerozp. %	pH	kvocient čistoty	návažok g/l
Tanigan extra A	13,0	62,6	24,4	0	3,54	72	6,0
Irgatan AG I	12,7	67,5	19,8	0	3,61	77	5,5
Trieslivo K ₁	52,4	32,2	15,4	0	3,42	68	11,0
Trieslivo naf-taléndifenové	39,1	52,4	8,0	0,5	4,26	86	7,0
Kortan KN	46,7	40,9	12,4	0	3,45	77	9,0
Kortan extra B	37,0	46,0	17,0	0	3,45	73	10,0
Kortan Que 1	7,9	72,5	19,6	0	3,57	79	6,0
Sulfitceluló-zový výťažok	11,3	36,8	51,9	0	5,10	41	6,0

Metodika stanovenia obsahu soli

Stanovenie neutrálnych solí v trieslových brečkách nie je jednoduché. Popol nemožno priamo stanoviť, lebo nastáva rozklad a prchanie niektorých solí pri vyššej teplote. Amónne soli nezachytíme vôbec. Tejto chybe podlieha i stanovenie alkality z popola, stanovenie síranového popola, ako aj stanovenie síranov v síranovom popole.

Solí možno stanoviť konduktometricky, avšak používané korekčné tabuľky sú zostavené empiricky a bolo by ich treba vypracovať pre jednotlivé typy syntetických triesliv.

Pri kontrole triesločinenia sa často používa potenciometrické stanovenie solí podľa

metódy Cheshire-Brown-Holmesovej [1]. Je to potenciometrická titrácia kyselín v pôvodnej brečke a v brečke po filtrácii cez vymieňač kationov. Aj keď je táto metóda v niektorých prípadoch nepresná pre chyby spôsobené adsorpciou rôznych kyslých súčastí trieslovín, dáva pri väčšine druhov trieslových brečiek uspokojivé výsledky.

Vo svojej práci sme túto metódu použili jednak na priame sledovanie zmien v obsahu solí v brečke pri vyčiňovaní, jednak preto, aby sme zistili, či táto metóda je dostatočne spoľahlivá aj pre roztoky syntetických triesliv.

Použité chemikálie

Uhlíčitany neobsahujúce: ca 0,1 N-NaOH, pripravený z bezvodnej sódy a hydroxydu bárnateho. Vymieňač kationov Zeo-karb. 215 v rovnakom zariadení, ako je opísané v práci [2]; úprava náplne adsorpčnej trubice a jej regenerácia je zhodná s uvedenou prácou.

Titračné zariadenie

Na potenciometrickú titráciu sa použil pH-meter značky Metron so sklenenou elektródou. Titračná nádobka bola opatrená mechanickým miešadlom, sklenenou a kalomelovou elektródou, byretou a bola vzduchotesne uzavretá. Kyslíčnik uhlíčitý sa neodstraňoval, pretože kyselina uhlíčitá je do určitej miery stálou zložkou brečky.

Pracovný postup

Odobrané vzorky vyčiňovacích brečiek prílepených i vyčerpaných boli pred vlastným stanovením zriedené tak, aby 25 ml obsahovalo maximálne 1,5 mval solí. Takto zriedených 25 ml roztoku sa doplnilo destilovanou vodou na 50 ml a titrovalo sa do pH 6,0. Po každom prídavku NaOH sa obsah miešal 60 sekúnd a zapisalo sa výsledné pH. Potom sa 25 ml tej istej brečky odpipetovalo do hornej banky adsorpčnej trubice, ktorou brečka pretekala asi 15 minút. Po tejto dobe sa trubica premývala vodou až do celkového objemu filtrátu 100 ml a 50 ml tohto filtrátu sa titrovalo rovnakým spôsobom do pH 6,0. Pred stanovením sa robili dve korekcie. Na začiatku sa pripravenou trubicou prepustilo 50 ml redestilovanej vody a titrovalo sa do pH 6,0. To isté sa urobilo i po skončení adsorpcie, aby sa obmedzili možné chyby, spôsobené zadržovaním kyseliny v trubici.

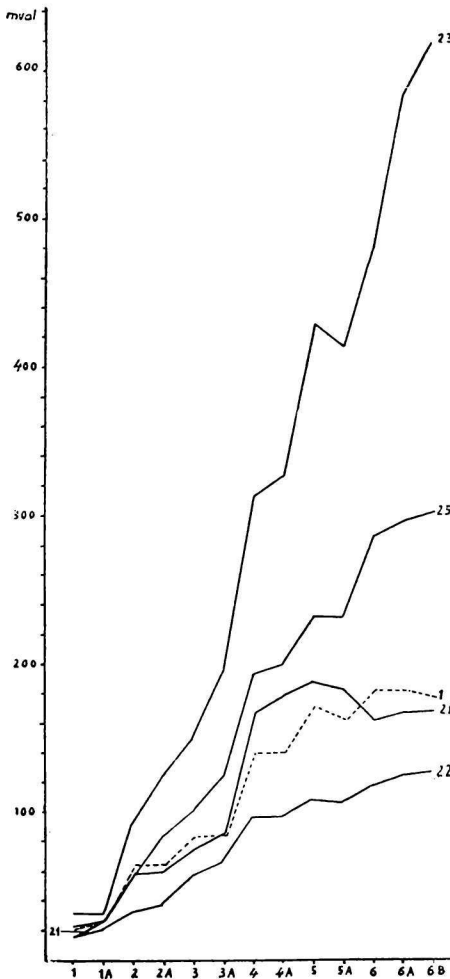
Prvá titrácia udáva množstvo voľných kyselín v roztoku, druhá množstvo celkových kyselín, teda voľných i neutralizovaných. Z rozdielu oboch titrácií možno zistiť množstvo kyselín prítomných v roztoku vo forme solí.

Korekcia sa používala len na začiatku práce. Neskoršie sa zistilo, že obe korekčné hodnoty sa od seba prakticky nelíšia, a preto sa od ich stanovenia upustilo. Získané výsledky sú prepočítané na mval solí v jednom litri brečky a sú uvedené v grafoch. Pokusy označené 1, 2, 3 atď. sú brečky prílepené, pokusy označené 1A, 2A, 3A atď. sú brečky vyčerpané.

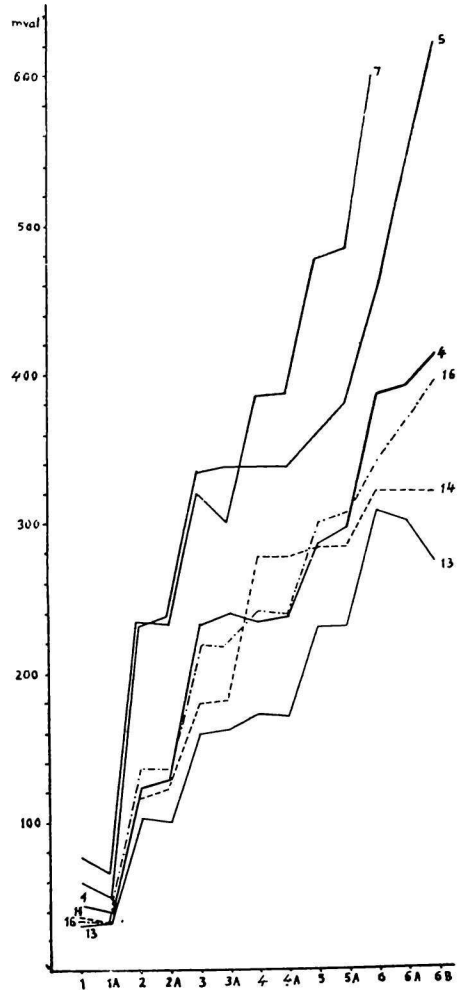
Priebeh všetkých kriviek (graf 1) nám dokazuje, že pri vyčiňovaní v pokoji prirodzenými trieslivami nenastáva v nijakom prípade adsorpcia solí holinou, čo znamená, že vo vyčerpanej brečke ostáva obsah solí nezmenený, ba v mnohých prípadoch sa dokonca zvyšuje. Toto zvýšenie neutrálnych solí pri zníženej hustote a obsahu trieslovín v brečke možno vysvetliť zanášaním solí do brečiek holinou, v ktorej ostávajú zvyšky vápna, solí atď. z predchádzajúceho výrobného postupu. To platí len pre začiatok vyčiňovania. V ďalších farbách môžeme zvýšenie obsahu neutrálnych solí vo vyčiňovacích brečkách vysvetliť

len tak, že sa voľné kyseliny neutralizujú alkalickými zložkami rozpustných bielkovín, čo spôsobuje zvyšovanie obsahu prchavých solí, teda nie popola. Rovnakým spôsobom ako skúšané prirodzené trieslivá chová sa pri vyičňovaní i štandardná zmes prirodzených triesliv (graf 1, krivka 1).

Pri syntetických trieslivách je v niektorých prípadoch priebeh týchto kriviek značne odlišný. Podľa toho môžeme ich rozdeliť do dvoch skupín. V prvej skupine sú trieslivá, ktorých krivky obsahu solí sa prakticky zhodujú s krivkami získanými pre prirodzené trieslivá. Sem patria zo skúšaných triesliv vzorky č. 4, 5 a 7. Hodnoty obsahu solí sú uvedené na grafe 2 (krivky 4, 5, 7).



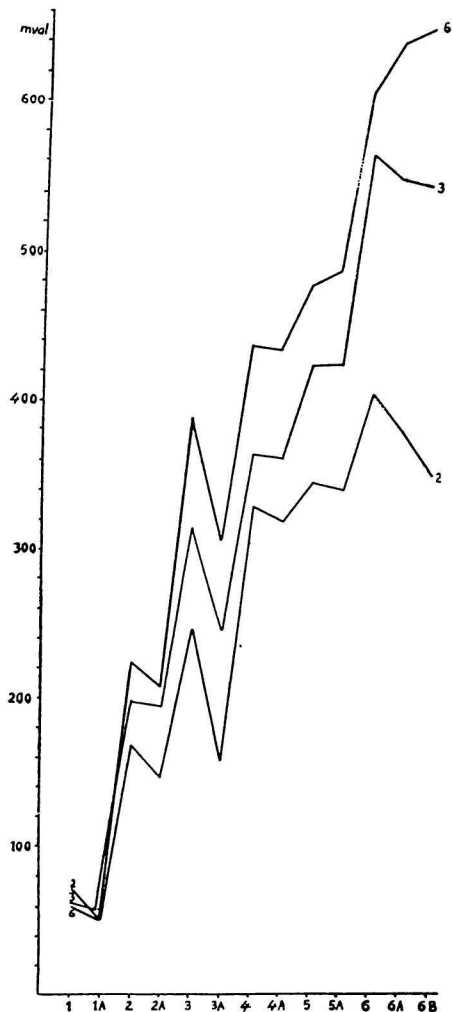
Graf 1.



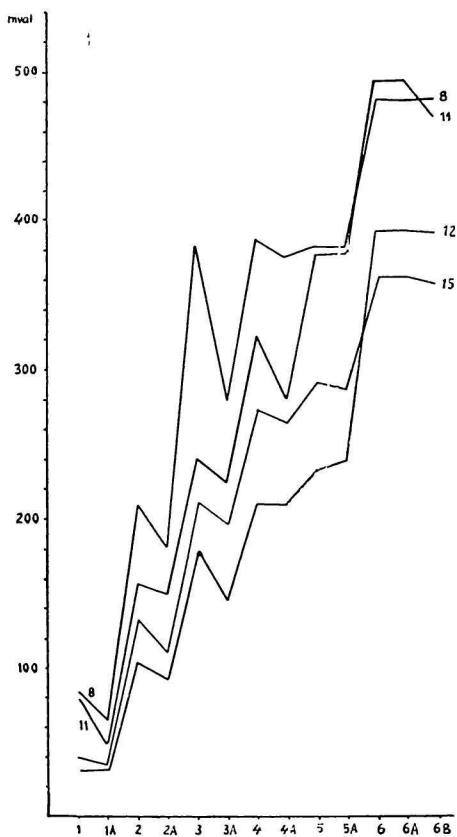
Graf 2.

K druhému typu patria trieslivá č. 2, 3, 6, 8, 11. Pri týchto všetkých sa v priebehu kriviek javia znateľné skoky, spôsobené znižovaním obsahu neutrálnych solí po vyčerpaní brečky. Hodnoty obsahu solí pri uvedených trieslivách sú na grafe 3 a 4 (krivky 8 a 11).

Pri týchto trieslivách, ako ukazujú krivky, je v priebehu vyčiňovania určitá časť neutrálnych solí viazaná holinou, a to v značne vyššej miere, ako odpovedá koncentračnému spádu. Absolútne hodnoty týchto úbytkov budú v skutočnosti väčšie, ako sa ukazuje z grafov, pretože rovnako ako pri prirodzených



Graf 3.



Graf 4.

trieslivách môžeme predpokladať, že časť solí je do brečiek prinášaná holinou a časť sa ich tvorí v priebehu vyčiňovania z rozpadových produktov bielkovín.

Z uvedeného vyplýva, že na základe týchto výsledkov nemožno vypočítať percentuálny obsah solí, ktoré holina prijíma z roztoku. Z koželužského hľadiska tieto výsledky ukazujú, že nie všetky soli, prítomné v uvedenom type syntetických triesliv, sú netriesloviny, ale že časť z nich sa aktívne zúčastňuje na vyčiňovaní, že sú teda zložkou trieslovín v koželužskom slova zmysle. V tomto prípade ide pravdepodobne o neutralizované kyslé radikály molekuly trieslovín, ktoré sa viažu na holinu i s katiónom.

Spomínané trieslivá si svoj charakter v tomto smere zachovávajú aj v zmesi s prirodzenými trieslivami. Hodnoty obsahu solí v zmiešaných vyčiňovacích brečkách sú uvedené na grafe 2 (krivky 13, 14, 16) a na grafe 4 (krivky 12, 15).

Toto zvláštne chovanie niektorých typov syntetických triesliv i v uvedených zmesiach, ktoré sa prejavuje značným kolísaním obsahu solí v priebehu vyčiňovania, možno vysvetliť, ako sme už uviedli, tým, že molekula vyčiňovacej látky obsahuje katióny viazané tak, že pri jej väzbe na kolagén sa neuvolňujú.

Pri vyčiňovacích pokusoch a rozboroch triesliv spolupracovala dr. E. Kubečková, ktorej na tomto mieste ďakujeme za poskytnutie číselného materiálu z rozboru použitých triesliv.

Súhrn

V prirodzených a syntetických trieslivách a v trieslových brečkách bol stanovený obsah solí, pričom sa sledovali zmeny ich obsahu v priebehu triesločinenia. Pri skúšaných prirodzených trieslivách sa pri vyčiňovaní v nijakom prípade nezistila adsorpcia solí kožou.

Skúšané syntetické trieslivá boli rozdelené na dve skupiny podľa obsahu solí a podľa priebehu ich kriviek. Prvá skupina sa zhoduje s prirodzenými trieslivami, druhá skupina v priebehu triesločinenia stráca určitú časť solí z brečky. Katióny pri tomto type trieslovín sú súčasťou ich molekuly, viažu sa na kožu, a preto sa nemôžu pokladať za netriesloviny. Z tohto dôvodu použitá metóda nie je vhodná na stanovenie solí v brečkách, ktoré obsahujú tieto syntetické trieslivá. Výsledok udáva celkový obsah katiónov, bez ohľadu na to, či sú prítomné ako netriesloviny alebo tvoria súčasť molekuly triesloviny.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СОЛЕЙ В ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВАХ, НАТУРАЛЬНЫХ, СИНТЕТИЧЕСКИХ И ДУБИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

В. КУБЕЛКА МЛ., А. БЛАЖЕЙ

Институт кожевенного производства и химии воды Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Были определены соли в натуральных и синтетических дубильных веществах а также в дубильных растворах и проведено наблюдение за их изменением в течении дубления. У исследованных натуральных дубильных веществ не была обнаружена ни в одном случае адсорбция солей кожным веществом при дублении.

Высушенные дубильные вещества были разделены на 2 группы по содержанию солей и по расположению кривых. Первая совпадает с натуральными дубильными веществами, вторая группа теряет в течении дубления часть солей из дубильного раствора. Катионы у этого типа дубильных веществ являются составной частью их молекулы, связанной с кожным веществом а поэтому не могут быть взяты как вещества не дубильные. На основании этого употребленный метод не является удовлетворительным при определении солей в дубильных растворах, которые содержат эти синтетические дубильные вещества и пока в них присутствующие соли считаем как вещества балластные вследствие того, что результат дает общее содержание катионов не смотря на то, что они присутствуют как не дубильные вещества или же представляют составную часть молекулы дубильных веществ.

Поступило в редакцию 14. II. 1955

BESTIMMUNG UND BEWERTUNG DES SALZGEHALTES IN NATÜRLICHEN UND SYNTHETISCHEN GERBSTOFFEN UND IN GERBSTOFFBRÜHEN

V. KUBELKA jr., A. BLAŽEJ

Institut für Gerberei und Chemie des Wassers an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Salze in natürlichen und synthetischen Gerbstoffen und in Gerbstoffbrühen bestimmt und die Änderungen ihres Gehaltes im Verlaufe der Gerbstoffgerbung verfolgt. Bei den geprüften natürlichen Gerbstoffen konnte in keinem Falle eine Adsorption der Salze durch die Hautsubstanz beim Gerben festgestellt werden.

Die geprüften synthetischen Gerbstoffe wurden nach dem Salzgehalt und dem Verlauf ihrer Kurven in zwei Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe stimmt mit den natürlichen Gerbstoffen überein, bei der zweiten Gruppe geht im Verlaufe der Gerbstoffgerbung ein bestimmter Teil der Salze aus der Brühe verloren. Die Kationen sind bei diesem Gerbstofftyp ein Bestandteil ihres Moleküles, sie binden sich an die Hautsubstanz und deshalb kann man sie nicht als Nichtgerbstoffe betrachten. Aus diesem Grunde ist die verwendete Methode zur Bestimmung von Salzen in Gerbbrühen, welche diese synthetischen Gerbstoffe enthalten und in denen die gegenwärtigen Salze als Ballaststoffe angesehen werden, nicht geeignet, nachdem das Ergebnis den Gesamtinhalt an Kationen angibt, ohne Rücksicht darauf, ob sie als Nichtgerbstoffe anwesend sind oder ob sie einen Bestandteil des Gerbstoffmoleküles bilden.

In die Redaktion eingelangt den 14. II. 1955

LITERATÚRA

1. Cheshire-Brown-Holmes, J. Intern. Soc. Leather Trad. Chem. 254 (1941).
2. Kubelka V. ml., Tech. hlídka kuželuž. 10 (1950).
3. Kubelka V., Kubečková E., Tech. hlídka koželuž. 302 (1949).
4. Okell R. L., J. Intern. Soc. Leather Trad. Chem. 56 (1945).
5. Burton D., Lee G., J. Intern. Soc. Leather Trad. Chem. 204 (1945).
6. Burton D., J. Soc. Leather Trad. Chem. 362 (1948); 10 (1951).
7. Tweddell G. N., May M., J. Soc. Leather Trad. Chem. 268 (1948).
8. Burton D., Harrison J. M., J. Soc. Leather Trad. Chem. 68 (1952).

Došlo do redakcie 14. II. 1955

ZRÁŽANIE HEMICELULÓZ Z ODPADOVÝCH LÚHOV PRI VÝROBE ALKALICELULÓZY ZLÚČENINAMI ŽELEZA*

FRANTIŠEK KOZMÁL

Katedra chemickej technológie dreva Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úloha hemicelulóz pri výrobe umelých vlákien

Obsah hemicelulóz v technickej celulóze pri výrobe umelých vlákien viskózovým spôsobom vždy vyžaduje veľkú pozornosť v praktickej prevádzke. Pri alkalizácii technickej celulózy väčšia časť hemicelulózy prechádza do roztoku. Táto časť obsahuje všetky organické nečistoty technickej celulózy, ktoré prešli z celulózy do namáčacieho lúhu, t. j. okrem skutočných hemicelulóz — prírodných polysacharidov: manózy, fruktózy, xylózy a iných — zahrnuje aj zmes produktov deštrukcie a okysličenia celulózy alebo tzv. betacelulózy a gamacelulózy. Tieto, pretože na rozdiel od celulózy majú menšiu dĺžku reťazca, sú rozpustnejšie v alkalických roztokoch. Avšak určité množstvo, až 1—5 %, ostáva v alkalicelulóze a ovplyvňuje celý technologický proces takto:

1. Zvýšený obsah hemicelulóz v mercerizačnom lúhu sťažuje rovnomerné máčanie.

2. Stúpaním koncentrácie hemicelulóz v alkalicelulóze sa proces predzrievania alkalicelulózy zhoršuje.

3. Sulfidácia je nerovnomerná, pretože hemicelulózy sú reaktívnejšie a skorej reagujú so sírouhlíkom ako ostatná alkalicelulóza, predčasne zmazľavejú a tým je sťažená difúzia CS_2 do stredu vložiek alkalicelulózy.

4. Hemicelulózy zapríčiňujú zvýšenú spotrebu sírouhlíka, ca 1 % CS_2 na 2 % hemicelulóz.

5. Hotové vlákno obsahujúce hemicelulózy má zhoršenú akosť, prejavujúcu sa v zhoršených fyzikálnych vlastnostiach a farbe.

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