

## O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (XII) ZÁVISLOSŤ PRIEBEHU ROZKLADU VARNEJ KYSELINY OD TEPLoty

IVAN SLÁVIK

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

Pokusy, pri ktorých sme sledovali priebeh rozkladu varnej kyseliny za podmienok sulfitovej várky a ktoré sme opísali v predchádzajúcich prácach [1], robili sme pri maximálnej teplote prichádzajúcej do úvahy pri sulfitovom varení, t. j. pri 150 °C. Keďže pri sulfitovej várke prechádza teplota od najnižšej až po maximálnu obyčajne niekoľkými stupňami, t. j. s prestávkami vo vyhrievaní napr. pri 110 °C a 125 °C, a keďže aj konečná teplota býva často podstatne nižšia ako 150 °C, ďalej preto, lebo už pri takýchto nižších teplotách môžu byť v roztoku prítomné látky urýchľujúce rozklad varnej kyseliny, pokladali sme za potrebné preskúšať účinok týchto látok aj pri nižších teplotách.

Pri nízkych teplotách budú vo varnej kyseline prítomné z týchto „škodlivých“ látok predovšetkým tie, ktoré sa dostali do varnej kyseliny pri jej príprave, ako napríklad kyselina mravčia, furfural, tiosírany, ktoré pochádzajú z regenerácie odplynov, alebo elementárna síra, keď sa do vežovej kyseliny dostala sublimáciou z pecí a sedimentáciou sa dostatočne neodstránila. V priebehu vyhrievania pribúdajú k týmto látkam ďalšie, prechádzajúce do roztoku z drevej suroviny, a to najmä cukry, ktoré môžu vznikáť z najnižších sacharidov dreva už pri teplotách okolo 100 °C. Súčasne môže vznikáť z dreva aj ďalšia kyselina mravčia a furfural a v dôsledku začínajúceho sa rozkladu kysličníka siričitého sa môže tvoriť aj určité množstvo ďalších tiosíranov. Koncentrácia kysličníka siričitého a disponibilnej zásady, ako aj množstvo týchto látok urýchľujúcich rozklad môže veľmi značne kolísť, a to nielen podľa teploty a doby pri tej-ktorej teplote, ale aj podľa toho, či uvažujeme o pomeroch vo varnej kyseline alebo vo vnútri drevných štiepok, kde sa množstvo SO<sub>2</sub>, zásady a „škodlivých“ látok môže veľmi značne meniť s rýchlosťou prenikania týchto jednotlivých zložiek, avšak aj v závislosti od možnosti vzniku cukrov, kyseliny mravečej a furfuralu lokálne, vo vnútri štiepok. Keďže všetky prípady týchto variácií nie je dobre možné vyčerpáť experimentálnymi podmienkami, museli sme sa obmedziť len na niekoľko príkladov.

O pôsobení spomenutých látok na roztok kysličníka siričitého pri rôznych teplotách nie je z literatúry nič známe. Do určitej miery by bolo možné s našimi výsledkami porovnať výsledky E. Hägglunda [2], ktorý zahrieval roztoky SO<sub>2</sub> s prísadou cukrov na nižšie teploty, t. j. na 130—135 °C. Podmienky týchto pokusov boli však také, že sa z nich nedajú robiť závery o možných dejoch pri praktickej sulfitovej várke.

### Experimentálna časť

Roztoky kyslíčnika siričitého s prísadou spomenutých látok sme zahrievali v zatavených sklenených ampulkách na teploty 110, 125, 140 a 150 °C. Prvé dve teploty odpovedajú možným prestávkam vo vyhrievaní, posledné dve možným konečným teplotám. Keďže doba prestávky vo vyhrievaní nebýva dlhá, volili sme pre všetky teploty dobu zahrievania len 2 hodiny, čím sme chceli zároveň vylúčiť aj autokatalytickú fázu rozkladu, dostavujúcu sa pri 150 °C až po dobe dlhšej než 2 hodiny. Porovnávali sme rozklad roztokov netlmených a tlmených prísadou NaOH. Koncentráciu SO<sub>2</sub> sme volili strednú, odpovedajúcu možnosti výskytu v počiatkových fázach várky; len s prísadou síry, tiosíranov a kyseliny mravčej v tlmenom roztoku sme volili koncentráciu nižšiu. V týchto prípadoch prebiehal rozklad aj pri nižšej koncentrácii SO<sub>2</sub> dost intenzívne; v prípade kyseliny mravčej sme boli nútení znížiť koncentráciu i preto, že pri vyššej koncentrácii dochádzalo k tvoreniu príliš veľkého množstva kyslíčnika uhlíčitého a tým k praskaniu zatavených rúrok pri zahrievaní. Z toho istého dôvodu sme znížili prísadu kyseliny mravčej do tlmeného roztoku na 5 g/l oproti všeobecne použitým 10 g/l. V prípade tiosíranov sme použili prísadu odpovedajúcu 1,0 g/l uvoľniteľnej síry, t. j. 0,36 % S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Preskúšali sme roztoky jednak bez prísady, jednak s prísadou glukózy, kyseliny mravčej, elementárnej síry a tiosíranov, tlmené a netlmené; s prísadou furfuralu sme skúšali len netlmené roztoky, keďže s touto prísadou v tlmených roztokoch sme pri prechádzajúcich

Tabuľka 1

Priebeh rozkladu pri rôznej teplote za 2 hod. Roztok bez prísady

Pokus č.	Kyselina		Teplota °C	P o z a h r i e v a n í				% pokles SO <sub>2</sub>
	% SO <sub>2</sub>	% NaOH		% SO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	% S	
1/1	3,69	0	110	3,60	0,102	0,016	0	2,5
1/2	3,84	0	125	3,58	0,261	0,067	0	6,7
1/3	3,90	0	140	3,24	0,328	0,168	0	16,9
1/4	3,66	0	150	2,65	0,801	0,156	0,102	27,6
1/5	2,97	0	150	2,50	0,307	0,123	0,015	15,8
1/6	2,20	0	150	1,82	0,240	0,108	0	17,3
1/7	3,10	0,8	150	3,01	0,125	0,034	0	2,9
1/8	2,33	0,8	150	2,29	0,087	0,056	0	1,7

pokusoch nepozorovali znateľné zrýchlenie rozkladu ani pri 150 °C. Tak ako v predchádzajúcich prácach aj tu sme pracovali v atmosfére dusíka.

V tab. 1 sú výsledky zahrievania kyseľiny bez prísady, a to netlmenej, avšak v niektorých prípadoch aj tlmenej. Tabuľka 1 má slúžiť len ako porovnanie pre výsledky dosiahnuté pri zahrievaní s prísadami. Z výsledkov vidieť, že rozklad nie je priamo úmerný zvýšeniu teploty, ale so vzrastajúcou teplotou sa postupne stále viac stupňuje.

V tab. 2 sú výsledky zahrievania kyseliny s prísadou glukózy v tlmenej i netlmenej roztokoch. Množstvo NaOH potrebné na tlenie sme volili také, ktoré pri našich predchádzajúcich pokusoch [1a] sa prejavilo najvyšším rozkladom pri 150 °C za 3 1/2 hodiny.

V netlmenej roztokoch dosiahol rozklad taký istý stupeň pri všetkých teplotách, ako aj bez prísady glukózy. V tlmenej roztokoch až do 140 °C je rozklad len nepatrný; až pri 150 °C badať značnejší vzostup obsahu kyseliny sírovej a tiosíranov. Tieto látky tu práve dosiahli hranicu 0,3 %, ktorá je podľa nášho zistenia [1f] podmienkou pre zrýchlenú autokatalytickú fázu rozkladu.

Pri 110 °C v priebehu pokusnej doby nebadat ešte pokles obsahu redukujúcich cukrov; ani pri 125 °C nebol ešte rozdiel v tomto poklese medzi tlmenej a netlmenej roztokmi. Až od 140 °C nahor badať zrýchlený rozklad cukrov v tlmenej roztokoch v porovnaní s netlmenejmi.

Tmavnutie roztoku sa prejavuje až pri vyšších teplotách, a to viac v netlmenej roztoku. Aj tu však dosahuje za danú dobu len malý stupeň.

Tabuľka 2

Priebeh rozkladu pri rôznej teplote za 2 hod. Roztok s prísadou 10 g/l glukózy

Pokus č.	Kyselina		Teplota °C	Po zahrievaní						Farba roztoku
	% SO <sub>2</sub>	% NaOH		% SO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	% S	% pokles SO <sub>2</sub>	g/l reduk. cukry	
2/1	3,68	0	110	3,54	0,140	0,017	0	3,8	10,0	bezfa- rebný
2/2	3,64	0	125	3,26	0,211	0,084	0	10,4	9,76	bezfa- rebný
2/3	3,77	0	140	3,13	0,354	0,173	0	16,9	8,30	jasno- žltý
2/4	3,71	0	150	2,40	0,785	0,146	0,079	35,3	7,20	jasno- hnedý
2/5	3,78	0,6	110	3,58	0,049	0,038	0	5,3	10,0	bezfa- rebný
2/6	3,78	0,6	125	3,49	0,066	0,052	0	7,7	9,73	bezfa- rebný
2/7	3,78	0,6	140	3,42	0,079	0,123	0	9,5	6,10	bezfa- rebný
2/8	3,78	0,6	150	3,14	0,337	0,301	0	14,3	4,72	jasno- žltý

V tab. 3 sú výsledky zahrievania roztokov s prísadou kyseliny mravčej. V netlmených, ako aj v tlmeneých roztokoch je tu silný urýchľovací účinok kyseliny mravčej už od najnižšej teploty, a to v tlmeneom roztoku podstatne vyšší. Vzniká najmä veľké množstvo síry, ktorá však v tlmeneých roztokoch ostáva pri nižších teplotách viazaná vo forme tiosíranov a až pri vyššej teplote sa vyzráža v elementárnej forme za súčasného poklesu obsahu tiosíranov.

V tab. 4 sú výsledky zahrievania roztokov s prísadou furfuralu, a to len v netlmených roztokoch. Oniečo nižší celkový obsah  $\text{SO}_2$  tu treba pripísať čiastočnému aldehydickému viazaniu kyslíčnika siričitého na furfural.

Tabuľka 3

Priebeh rozkladu pri rôznej teplote za 2 hod. Netlmené roztoky s prísadou 10 g/l a tlmeneé roztoky s prísadou 5 g/l kyseliny mravčej

Pokus č.	Kyselina		Teplota °C	P o z a h r i e v a n í				
	% $\text{SO}_2$	% NaOH		% $\text{SO}_2$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	% $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	% S	% pokles $\text{SO}_2$
3/1	3,42	0	110	2,82	0,283	0,134	0,190	17,6
3/2	3,74	0	125	2,78	0,396	0,112	0,304	25,7
3/3	3,64	0	140	2,40	0,528	0,095	0,390	34,1
3/4	3,39	0	150	2,02	0,775	0,123	0,360	40,4
3/5	3,25	0,6	110	1,78	0,590	0,546	0,087	45,2
3/6	3,08	0,6	140	1,37	1,280	0,325	0,226	55,5
3/7	3,10	0,6	150	1,24	1,486	0,154	0,326	60,0

Urýchlenie rozkladu spôsoboval furfural až od teploty 140 °C vyššie. Pri tejto teplote sa začínalo javiť aj tmavnutie roztoku, avšak až pri 150 °C nadobudlo značnejší stupeň. Až pri tejto najvyššej teplote sa začala vylučovať elementárna síra.

V tab. 5 sú výsledky zahrievania roztokov s prísadou elementárnej síry. Síra urýchľuje rozklad v netlmených, ako aj v tlmeneých roztokoch, avšak pri nižších teplotách pomerne málo. Pri vyšších teplotách je najmä v prípade tlmeneého roztoku urýchlenie rozkladu veľmi výrazné.

V netlmených roztokoch pri nižších teplotách sme zistili, že po pokuse sa pridané množstvo síry nezmenilo; pri vyšších teplotách už síry pribúdalo z rozkladnej reakcie kyslíčnika siričitého. V tlmeneých roztokoch síra prechádzala pri všetkých teplotách pozorovateľne do roztoku, čo vyplýva z ubúdania jej váhy, a to v klesajúcej miere do

Tabuľka 4

Pribeh rozkladu pri rôznej teplote za 2 hod. Roztok s prísadou 10 g/l furfuralu

Pokus č.	Kyselina		Teplota °C	Po zahrievaní					Farba roztoku
	% SO <sub>2</sub>	% NaO		% SO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	% S	% pokles SO <sub>2</sub>	
4/1	3,16	0	110	3,04	0,035	0,023	0	3,8	bezfa- rebný
4/2	3,26	0	125	2,90	0,066	0,035	0	11,3	bezfa- rebný
4/3	2,97	0	140	2,46	0,552	0,140	0	17,7	jasno- hnedý
4/4	2,72	0	150	1,50	1,187	0,199	0,149	44,8	tmavo- hnedý

Tabuľka 5

Pribeh rozkladu pri rôznej teplote za 2 hod. Roztoky s prísadou 10,0 g/l elementárnej siry

Pokus č.	Kyselina		Teplota °C	Po zahrievaní				
	% SO <sub>2</sub>	% NaOH		% SO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	% S pribudlo	% pokles SO <sub>2</sub>
5/1	2,05	0	110	1,86	0,076	0,039	0	9,3
5/2	2,05	0	125	1,82	0,104	0,062	0	11,1
5/3	1,92	0	140	1,57	0,204	0,118	0,002	18,3
5/4	1,92	0	150	1,18	0,491	0,078	0,050	33,8
5/5	2,11	0,8	110	1,92	0,086	0,222	-0,051	9,0
5/6	2,11	0,8	125	1,89	0,150	0,150	-0,033	10,4
5/7	2,11	0,8	140	1,89	0,210	0,190	-0,017	10,4
5/8	2,11	0,8	150	1,79	0,296	0,309	-0,040	15,1

140 °C a so stúpnutím opäť pri 150 °C. Tiosírany vystúpili v tlmených roztokoch do značnej výšky a pri najvyššej teplote práve dosiahli hranicu 0,3 %.

V tab. 6 sú výsledky zahrievania roztokov s prísadou tiosíranu sodného. Pridané množstvo odpovedalo 0,26 % NaOH, preto sme do roztokov, ktoré sme chceli zahrievať bez disponibilnej zásady, pridali ekvivalentné množstvo HCl, a naopak, do roztokov, kde sme chceli upraviť obsah zásady na 0,8 %, pridali sme ešte 0,54 % NaOH ako takého.

Tabuľka 6

Priebeh rozkladu pri rôznej teplote za 2 hod. Roztoky s prísadou 8 g/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , t. j. 0,36 %  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Pokus č.	Kyselina		Teplota °C	Po zahrievaní				
	% $\text{SO}_2$	% NaOH		% $\text{SO}_2$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	% $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	% S	% pokles $\text{SO}_2$
6/1	2,30	0	110	1,82	0,261	0,177	0,067	20,9
6/2	2,30	0	125	1,82	0,267	0,189	0,090	20,9
6/3	2,30	0	140	1,76	0,494	0,132	0,136	23,5
6/4	2,30	0	150	1,02	0,746	0,076	0,196	55,6
6/5	2,46	0,80	110	1,80	0,670	0,414	0	26,8
6/6	2,46	0,80	125	1,09	1,005	0,426	0,130	55,7
6/7	2,46	0,80	140	0,77	1,467	0,276	0,244	68,7
6/8	2,46	0,80	150	0,71	1,466	0,222	0,248	71,1

V netlmených roztokoch sa pri dvoch nižších teplotách prejavuje mierne, avšak zreteľne zrýchlenie rozkladu. Aj pri 140 °C je zrýchlenie ešte pomerne malé a zvýši sa až pri teplote 150 °C. Naproti tomu v tlmených roztokoch už pri najnižšej teplote badať značné zrýchlenie rozkladu, ktoré ďalej stúpa po najvyššiu teplotu.

V netlmených roztokoch už po zahrievaní na najnižšiu teplotu sa značne znížil obsah tiosíranov v porovnaní s pridaným množstvom; pri najvyššej teplote poklesol už na takú výšku, aká sa vo všeobecnosti vyskytuje po zahrievaní netlmených roztokov na 150 °C. V tlmených roztokoch naproti tomu pri najnižšej teplote bol obsah tiosíranov podstatne vyšší než pridané množstvo a aj po postupnom poklese so stúpajúcou teplotou ostal pri 150 °C ešte značne vyšší než v netlmenom roztoku. Množstvo vylúčenej síry v porovnaní s obsahom tiosíranov javí práve obrátenú tendenciu.

## Diskusia

Glukóza pri teplote 125 °C neurýchľuje podstatne rozklad varnej kyseliny ani v tlmných ani v netlmných roztokoch za dobu, ktorá pri takéhto teplotách býva počas várky k dispozícii. Možno teda tvrdiť, že cukry vznikajúce z dreva v prvých fázach varenia nebudú nijako nepriaznivo pôsobiť, a to ani vtedy, keď vzniknú lokálne vo vnútri štiepok, za prítomnosti väčšieho množstva voľného SO<sub>2</sub> a menej zásady než v pôvodnej kyseline. Pri vyšších teplotách za kratšiu dobu pôsobia tak isto len málo. Len s predĺžením doby pôsobenia dochádza k náhlemu zrýchleniu rozkladu, ako je zrejme z našej predchádzajúcej práce [1f].

Aj rozklad samotných cukrov je pri nižších teplotách za danú dobu pomerne malý; až od 140 °C nahor prebieha rýchlejšie.

Kyselina mravčia naproti tomu pôsobí silne už i pri nižších teplotách, a to viac v tlmných než v netlmných roztokoch. V počiatočných fázach várky bude rozhodovať predovšetkým to množstvo, ktoré sa vnesie do várky s varnou kyselinou a ktoré pochádza z regeneračného systému, lebo pri nízkych teplotách nemôže ešte z dreva vznikáť väčšie množstvo kyseliny mravej, a to ani predpokladaným odštiepovaním formylových skupín, ani spôsobom, ktorý je možný podľa našich zistení, t. j. rozkladom hexóz na hydroxymetyl-furfural a jeho ďalším štiepením na kyselinu levulovú a kyselinu mravčiu. Ak je v pôvodnej varnej kyseline prítomná kyselina mravčia, redukuje už v prvých fázach várky kyselinu siričitú na kyselinu tiosírovú a táto sa prejaví škodlivým účinkom v ďalšom priebehu várky.

Furfural sa chová podobne ako glukóza. Nebude teda pôsobiť škodlivo v prvých fázach várky ani vtedy, ak je prítomný v pôvodnej varnej kyseline. Až ku koncu várky po vymiznutí disponibilnej zásady a pri vyšších teplotách urýchľuje rozklad a sám prechádza na tmavé kondenzačné produkty.

Elementárna síra a tiosírany pôsobia opäť i pri nižších teplotách a aj v tlmných roztokoch. Ak sú teda prítomné v pôvodnej varnej kyseline, pôsobia veľmi škodlivo urýchlením rozkladu varnej kyseliny už na začiatku várky.

Elementárna síra pôsobí omnoho slabšie než tiosírany v tom zmysle, že vo forme tiosíranu stačila 1/10 množstva uvoľniteľnej síry v porovnaní s pridaným množstvom elementárnej síry, aby sa prejavil značne vyšší urýchľujúci účinok. Ide tu zrejme o jav povrchový: elementárna síra prechádza len veľmi pomaly do roztoku vo forme tiosíranu, primerane veľkosti jej povrchu. S týmto súvisí aj rozpúšťanie síry v tlmných roztokoch. Pri 110 °C zostala síra ešte neroztopená a poskytovala pôsobeniu roztoku najväčší povrch, preto sa prejavila najväčšia rozpustnosť. Ani pri 125 °C sa celé množstvo ešte nezlialo do jedinej čiastočky, preto je tu rozpustnosť ešte vyššia ako pri 140 °C. Až pri 150 °C sa prejavilo urýchlenie rozpúšťania vplyvom vysokej teploty. V netlmných

roztokoch nebaďat prechádzanie síry do roztoku, čo zrejme súvisí s tým, že v takýchto roztokoch môžu existovať tiosíraný len do určitej obmedzenej koncentrácie, podľa mnohých našich zistení pri 150 °C maximálne asi do 0,15 %. Keďže takéto množstvo tiosíranov vznikne za krátku dobu vlastným rozkladom SO<sub>2</sub>, nie je roztok už schopný prijímať viac tiosíranu rozpúšťaním elementárnej síry. S vyšším obsahom tiosíranov v tlmenných roztokoch súvisí potom aj zvýšený urýchľujúci účinok na rozklad SO<sub>2</sub>.

Celkove možno povedať, že najnebezpečnejšími primiešaninami sú kyselina mravčia a tiosíraný, resp. elementárna síra, lebo zrýchľujú rozklad varnej kyseliny už pri nízkych teplotách a za prítomnosti tlmiacej zásady, teda pri podmienkach začiatku sulfitovej várky. Cukry budú naproti tomu pôsobiť až v ďalších fázach várky, pri vyššej teplote a pri postupne klesajúcom obsahu disponibilnej zásady. Furfural sa prejaví až ku koncu várky, pri najvyššej teplote a po úplnom vymiznutí zásady. Pôsobenie cukrov a furfuralu v neskorších štádiách várky patrí však už k normálnemu priebehu sulfitovej várky a účinok bude len málo odlišný vtedy, keď varná kyselina obsahovala tieto látky už pred várkou.

Prirodzene treba počítať s tým, že vo varnej kyseline budú prítomné všetky tieto látky súčasne a že tu nikdy nepôjde o účinok jednej z nich, ale o spoločné pôsobenie, okrem účinku ešte ďalších látok, ktoré sme v tejto súvislosti nesledovali; sú to napríklad terpény, kyselina lignínsulfónová a stopy katalyticky pôsobiacich prvkov. Aby sme dostali úplne jasný obraz o uvedených procesoch, bude treba sledovať ešte účinok zmesi týchto látok, k čomu sa vrátíme v niektorej našej ďalšej práci.

## Súhrn

Sledovala sa rýchlosť rozkladu roztokov kysličníka siričitého s prísadou glukózy, kyseliny mravej, furfuralu, elementárnej síry a tiosíranov v tlmenných a netlmenných roztokoch pri teplotách 110, 125, 140 a 150 °C v priebehu zahrievania na tieto teploty po 2 hodiny v zatavených sklenených rúrkach. Zistilo sa, že glukóza a furfural pri dvoch nižších teplotách neurýchľujú badaťelne rozklad; pri vyšších teplotách ho za danú dobu urýchľujú len pomerne málo. Naproti tomu kyselina mravčia a tiosíraný pôsobia silne už i pri najnižšej teplote, a to podstatne viac v tlmennom roztoku než v netlmennom. Elementárna síra pôsobí podobne ako tiosíraný, avšak omnoho slabšie, čo sa vysvetľuje jej pomerne malým povrchom a pomalým prechádzaním do roztoku vo forme tiosíranu. Rozpúšťanie síry v takejto forme sa pozorovalo v tlmenných roztokoch, nie však v netlmenných.

Pri sulfitovom varení pôsobí kyselina mravčia a tiosíraný veľmi škodlivo tým, že značne urýchľujú rozklad kysličníka siričitého už pri podmienkach



počiatocnej fázy várky, t. j. pri nízkej teplote a za prítomnosti disponibilnej zásady. Škodlivosť glukózy, t. j. cukrov je stredná; furfural je zo skúšaných látok najmenej škodlivý.

## О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (XII) ЗАВИСИМОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ВАРОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ТЕМПЕРАТУРЕ

ИВАН СЛАВИК

Отдел древесины, целлюлозы и искусственных волокон Химического института  
Словацкой Академии Наук в Братиславе

### Выводы

Исследовалась скорость разложения растворов сернистого ангидрида с придачей глюкозы, муравьиной кислоты, фурфурала, элементарной серы и тиосульфатов в приглушенных и неприглушенных растворах при температурах 110, 125, 140 и 150 °C нагреванием при этих температурах в течении 2 часов в запаянных стеклянных трубках. Было обнаружено, что глюкоза и фурфурал при двух низших температурах не ускоряют видимое разложение а также и при высших температурах в течении данного времени разложение является весьма незначительным. Наоборот муравьиная кислота и тиосульфаты действуют сильно и при самой низкой температуре а то сильнее в приглушенном чем в неприглушенном растворах. Элементарная сера действует одинаково как и тиосульфаты, но гораздо слабее, что объясняется ее сравнительно малой поверхностью и медленным переходом в раствор в форме тиосульфата. Растворение серы в такой форме было наблюдаемо в приглушенных растворах, в неприглушенных этого не наблюдалось.

Для сульфитной варки муравьиная кислота и тиосульфаты являются очень вредными потому, что значительно ускоряют разложение сернистого ангидрида уже при условиях начальной фазы варки, т. е. при низших температурах и в присутствии диспонибельной щелочи. Вред глюкозы т. е. сахаров является средним а фурфурал из исследуемых веществ является наименее вредным.

Поступило в редакцию 18. 5. 1959 г.

## ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (XII) ABHÄNGIGKEIT DES VERLAUFS DER ZERSETZUNG DER KOCHSÄURE VON DER TEMPERATUR

IVAN SLÁVIK

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

### Zusammenfassung

Es wurde die Geschwindigkeit der Zersetzung der Lösungen von Schwefeldioxyd mit einem Zusatz von Glucose, Ameisensäure, Furfurol, elementarem Schwefel und Thio-sulfaten in gepufferten und ungepufferten Lösungen bei Temperaturen von 110, 125,

140 und 150 °C, u. zw. in zugeschmolzenen Glasröhren 2 Stundenlang auf diese Temperatur erhitzt, untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Glucose und Furfurol bei den beiden niedrigeren Temperaturen die Zersetzung nicht merklich, und auch bei höheren Temperaturen während der gegebenen Zeit nur verhältnismässig gering beschleunigen. Demgegenüber wirken Ameisensäure und Thiosulfate auch schon bei der niedrigsten Temperatur stark ein, u. zw. wesentlich mehr in gepuffelter Lösung, als in ungepuffeter. Elementarer Schwefel wirkt ähnlich wie Thiosulfate ein, jedoch viel schwächer, was durch seine verhältnismässig kleine Oberfläche und durch das nur langsame Übergehen in Lösung in Form von Thiosulfat erklärt werden kann. Die Auflösung des Schwefels in einer solchen Form wurde in gepufferten, nicht aber in ungepufferten Lösungen beobachtet.

Für die Sulfitkochung sind Ameisensäure und Thiosulfate dadurch sehr schädlich, dass sie die Zersetzung des Schwefeldioxyds bedeutend beschleunigen, u. zw. bereits unter den Bedingungen der Anfangsphase der Kochung, d. i. bei niedriger Temperatur und in Anwesenheit disponierbarer Base. Die Schädlichkeit der Glucose, d. i. der Zucker ist eine mittelmässige, und Furfurol weist von den geprüften Stoffen die geringste Schädlichkeit auf.

In die Redaktion eingelangt den 18. 5. 1959

#### LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. zvesti; (a) *12*, 703 (1958); (b) *13*, 47 (1959); (c) *13*, 186 (1959); (d) *13*, 556 (1959); (e) *13*, 621 (1959); (f) (v tlači). 2. Hägglund E., Ber. *62*, 84, 437 (1929).

Do redakcie došlo 18. 5. 1959

*Adresa autora:*

*Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.*