

RÁDIOMETRICKÉ STANOVENIE KARBOXYLOVÝCH SKUPÍN V CELULÓZE ZA POUŽITIA ^{45}Ca

J. HOSTOMSKÝ, J. TÖLGYESSY, V. KRIVÁŇ

Katedra chemickej technológie dreva a Oddelenie rádiochémie pri Katedre fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Existencia karboxylových skupín v celulóze bola dokázaná po objave selektívnej oxydácie celulózy plynným kyslíčnikom dusičitým. Avšak už predtým sa zistilo, že celulóza sa po účinku oxydačných činidiel chová ako slabá kyselina. Na základe predstáv o rôznej sile karboxylových skupín podľa ich umiestenia nielen na uhlíku 6 glukózového zvyšku, ale aj na uhlíku 2 a 3, vzniknutých oxydačným účinkom iných nešpecifických oxydovadiel pri čiastočnom rozrušení glukózového zvyšku, robili sa závery z výsledkov rozličných metód stanovenia karboxylových skupín [1]. Ku klasickému spôsobu zistenia z úbytku koncentrácie vápenatého iónu po suspendovaní vopred „deionizovanej“, resp. „dekationizovanej“ celulózy sa pridružili ďalšie metódy, napr. väzba organických báz metylovej modrej alebo kryštálovej violete, ďalej sodného iónu z roztoku hydrokarbonátu [2] a olovnatého iónu, prípadne vápenatého iónu za použitia chelatometrickej titrácie [3] a už predtým strieborného iónu z roztoku *o*-nitrofenolátu strieborného [4].

Zo skutočnosti, že celulóza čiastočne zmenená na kyselinu polyglukurónovú je vo vode nerozpustná látka, ktorá len napučiava, vyplýva, že jej reakciu so solami kovov musíme považovať za sorpciu a študovať túto reakciu z uvedeného hľadiska [5]. Vedie k tomu aj nevyjasnená otázka vplyvu predchádzajúcej dekationizácie, ktorá je podmienkou pre klasické acidimetrické stanovenie kyseliny octovej uvoľnenej z octanu vápenatého, avšak nie je potrebná pre zistenie úbytku koncentrácie inej bázy, napr. olovnatého iónu, prípadne vápenatého iónu za použitia chelatometrickej titrácie [3] alebo strieborného iónu. V novších prácach sa prechádza na pojatie väzby bázy ako kapacity výmeny iónov, ale len pre zvolenú koncentráciu za použitia chromatografickej kolóny [3].

Pri skúmaní oxydačných zmien celulózy a jej stavu v priebehu výroby, ako aj po pôsobení kyslíčnika dusičitého sme použili metódu s *o*-nitrofenolátom strieborným [4] za použitia potenciometrickej indikácie ekvivalentného bodu. Na overenie spoľahlivosti tohto stanovenia sa použila metóda využívajúca viazanie vápnika z roztoku octanu vápenatého na karboxylovú skupinu. Najväčšou závadou tejto metódy je subjektívne vizuálne zistenie neutrálneho bodu na zmes indikátorov.

V našej úprave sa do celulózy pridal nadbytok roztoku octanu vápenatého, označeného ^{45}Ca , a množstvo neviazaného vápnika sa určilo rádiometricky.

Pokles rádioaktivity z počiatočnej hodnoty i_0 (imp./min.) na určitú nižšiu hodnotu i , po viazaní vápenatého iónu na celulózu, je priamo úmerný poklesu koncentrácie vápenatého iónu.

Experimentálna časť

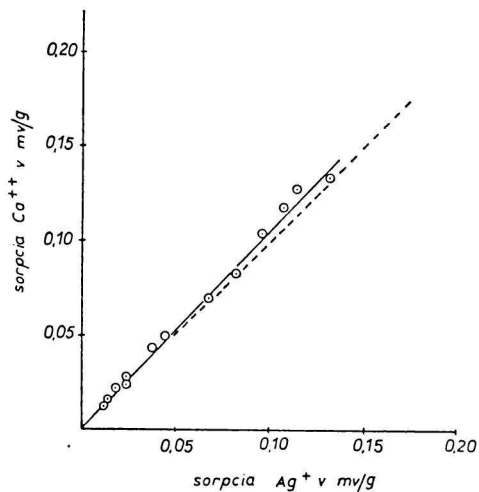
Do malých nádobiek sa navažovalo 0,5—1,0 g celulózy, ktorá sa predtým 1/2 hodinu dekontaminovala 2 N-HCl [6], premyla a vysušila. K vzorke celulózy sa pridalo 10 ml roztoku octanu vápenatého, označeného ^{45}Ca , a zmes sa hnetla sklenenou tyčinkou. Po najmenej 12 hodinách sa z číreho roztoku nad celulózu odpipetovalo 0,5 ml na mištičku, vyrazenú z hliníkovej fólie, ktorej dno sa pokrylo veľmi tenkým filmom detergenta. Tým sa dosiahlo rovnomerné rozdelenie preparátu na dne mištičky. Roztok na mištičke sa odparil pod infračervenou lampou. Súčasne sa uvedeným spôsobom pripravil preparát z východiskového roztoku. Množstvo roztoku použitého na označenie a geometrické podmienky sa volili tak, aby relatívna špecifická aktivita bola ca 10 000 imp./min. ml.

Na meranie rádioaktivity preparátov sa použila GM počítacia trubica typu 30/50 B (plošná váha okienka 4,0 mg/cm²) a dekadický reduktor LZP.

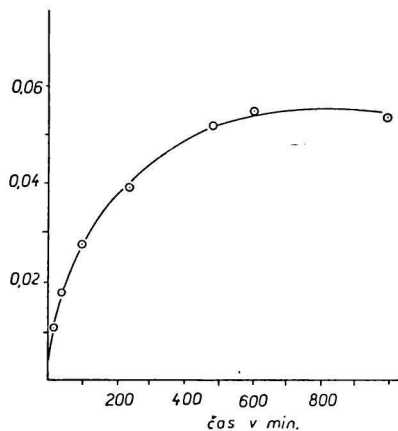
Relatívny pokles rádioaktivity, násobený počiatočným prítomným množstvom mv Ca^{2+} , určuje množstvo viazané celulózu, ktorá sa prepočíta na mv/g, alebo násobením 4,5 na percento karboxylových skupín.

Diskusia

Výsledky zistené pri početných bielených celulózach sa porovnali s výsledkami získanými metódou s *o*-nitrofenolátom strieborným v našej úprave za použitia potenciometrického zistenia úbytku koncentrácie striebra (graf 1).



Obr. 1. Porovnanie výsledkov stanovenia karboxylových skupín rádiometricky a metódou s *o*-nitrofenolátom strieborným.



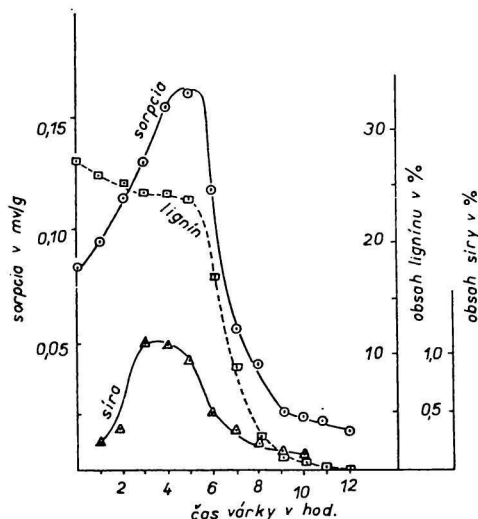
Obr. 2. Závislosť množstva viazaného vápnika z roztoku octanu vápenatého od času.

Reprodukovateľnosť je vyjadrená strednou kvadratickou chybou σ vypočítanou podľa Gaussovho vzorca. Pri šiestich stanoveniach sa rovná 4,3 % absolútnej hodnoty priemeru.

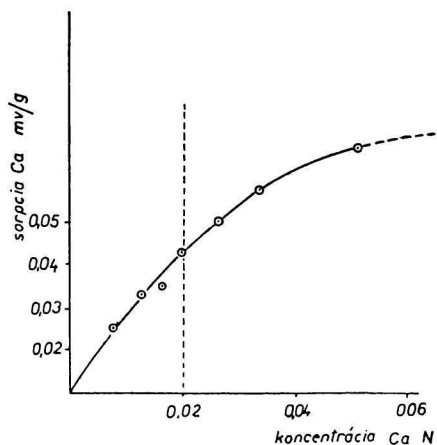
Nebieleené celulózy obsahujú lignosulfónovú kyselinu, ktorej sorpcia sa skladá so sorpciou spôsobenou karboxylovými skupinami, ako to vidieť na grafe 1, kde hodnoty nad 0,05 mv/g sa zistili v prípade nebielených celulóz. Vychýlenie od bisektrice smerom nahor naznačuje, že sorpcia zisťovaná rádiometricky dáva oniečo vyššie hodnoty.

Sorpcia dosiahne rovnováhu pre konvenčnú koncentráciu najmenej po 12 hodinách, ako je to zrejmé z časovej krivky na grafe 2. Pribeh je celkom podobný priebehu, ktorý sa získal s roztokom *o*-nitrofenolátu strieborného.

Ako príklad použiteľnosti metódy uvádzame sledovanie zmeny sorpcie celulózy v priebehu sulfitovej várky smrekového dreva. Získaná látka stráca pozvoľna lignín, ktorý sa postupne sulfónuje (pozri vzrast obsahu síry na grafe 3). Po dosiahnutí defibračného bodu lignín rýchlo prechádza do roztoku. Táto zmena je výrazne charakterizovaná maximom sorpcie zisťovanej za použitia označeného vápnika (graf 3).



Obr. 3. Zmena sorpcie označeného vápnika a strieborného iónu v priebehu sulfitovej várky dreva s obsahom lignínu a síry v uvarenej celulóze, resp. zvyšku dreva.



Obr. 4. Sorpčná izoterma zistená z väzby označeného vápnika z roztoku octanu vápenatého. Čiarkovaná poradnica vytyčuje rozmedzie konvenčného stanovenia karboxylových skupín.

Napokon sa zistila sorpčná izoterma pre 25 °C sledovaním sorpcií v závislosti od konečnej koncentrácie vápnika. Na grafe 4 vidieť charakteristický priebeh,

odpovedajúci Langmuirovej teórii v študovanom rozmedzí. Vyznačená poradnica odpovedá konvenčnej koncentrácii, ktorá sa nachádza na prudko stúpajúcej časti izotermy.

Súhrn

Rádioaktívnym vápnikom ^{45}Ca bol označený roztok octanu vápenatého o konvenčnej koncentrácii, ktorý sa používa na zisťovanie karboxylových skupín v celulóze. Z relatívneho poklesu rádioaktivity roztoku po pôsobení na celulózu sa zistila sorpcia bázy. Sorpcia spôsobená karboxylovými skupinami sa skladá so sorpciou spôsobenou sulfónovými skupinami zvyšného lignínu v nebielenej sulfitovej celulóze. Väzba bázy v konvenčných podmienkach spadá na stúpajúcu vetvu sorpčnej izotermy.

РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ^{45}Ca

Ю. ГОСТОМСКИ, Ю. ТЕЛЬДЕШИ, В. КРИВАНЬ

Кафедра химическо технологии дерева Словацкой высшей технической школы и Отдел радиохимии при Кафедре физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Радиоактивным кальцием ^{45}Ca был помечен раствор уксуснокислого кальция конвенционной концентрацией, который применяется для определения карбоксильных групп в целлюлозах. Из относительного понижения радиоактивности раствора после действия на целлюлозу была определена сорбция базы. Сорбция вызванная карбоксильными группами суммируется со сорбцией, вызванной сульфоновыми группами остаточного лигнина в неотбеленной целлюлозе. Связь базы в конвенчных условиях относится к возрастающей части сорбционной изотермы.

Поступило в редакцию 2. 12. 1959 г.

RADIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CARBOXYLGRUPPEN IN CELLULOSE UNTER VERWENDUNG VON ^{45}Ca

J. HOSTOMSKÝ, J. TÖLGYESSY, V. KRIVÁŇ

Lehrstuhl für chemische Technologie von Holz an der Slowakischen Technischen Hochschule und Abteilung für Radiochemie beim Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels radioaktiven Calciums ^{45}Ca wurde eine Lösung von Calciumacetat in konventioneller Konzentration, wie sie für die Feststellung von Carboxylgruppen in Cellulose verwendet wird, markiert. Aus dem relativen Sinken der Radioaktivität dieser Lösung

nach Einwirkung auf Cellulose wurde die Sorption der Base festgestellt. Die durch die Carboxylgruppen bewirkte Sorption summiert sich mit jener Sorption, welche durch die Sulfongruppen des in der ungebleichten Sulfitcellulose verbliebenen Lignins verursacht wird. Die Bindung der Base unter konventionellen Bedingungen fällt auf den aufsteigenden Ast der Adsorptionsisotherme.

In die Redaktion eingelangt den 2. 12. 1959

LITERATÚRA

1. Rogovin Z. A., Šorygina N. N., *Chimija celulozy i jejo sputnikov*, Moskva 1953, 310. — 2. Jayme G., Neuschaffer P., *Das Papier* 9, 143 (1955). — 3. Millet M. A., Schulzová J. S., Saeman F., *Tappi* 41, 360 (1958). — 4. Sookne A., Harris M., *J. Research Nat. Bur. Standards* 26, 305 (1941). — 5. Gregg S. J., *Oberflächenchemie* (nem. preklad z angl.), Berlin 1958, 190. — 6. Dorée Ch., *Methods of Cellulose Chemistry*, London 1947, 116.

Do redakcie došlo 2. 12. 1959

Adresa autorov:

Prof. dr. inž. Juraj Hostomský, inž. Juraj Tölgyessy, kandidát chemických vied, inž. Viliam Kriváň, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.