

Polarografické stanovenie stupňa esterifikácie xantogénátu celulózy

M. PAŠTEKA

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Vypracovala sa metóda polarografického stanovenia COS a CS_2 , viazaných v xantogénáte celulózy vedľa seba, v ich polarograficky aktívnej forme dietylmnotiokarbamínanu a dietylditiokarbamínanu. Na stanovenie COF viazaného v xantogénáte celulózy vedľa vysokého nadbytku viazaného CS_2 zaviedla sa metóda derivačnej polarografie. Metóda sa použila na štúdium kinetiky xantogénácie alkalickéj celulózy.

Z novších štúdií o xantogénácii alkalickéj celulózy a o reakciách sírouhlika s roztokmi hydroxidu sodného vyplýva, že v obidvoch uvažovaných reakčných systémoch vzniká ako medziprodukt karbonylsulfid a monotiouhličitan sodný $\text{Na}_2\text{CO}_2\text{S}$ [1—6]. V priebehu reakcie sírouhlika s alkalickou celulórou môže vzniknutý karbonylsulfid takisto reagovať s alkalickou celulórou, čím sa vytvára zmes dvoch druhov xantogénátov celulózy, t. j. na makromolekuly celulózy sa naviažu monotiokarbonátové a ditiokarbonátové skupiny.

Keďže pri štúdiu spomínaných reakcií je potrebné kvantitatívne sledovať množstvo karbonylsulfidu či už ako $\text{Na}_2\text{CO}_2\text{S}$ v reakčnom systéme CS_2 — NaOH alebo viazané na celulózu, javila sa potreba identifikácie karbonylsulfidu vedľa sírouhlika, prípadne za prítomnosti ešte ďalších sírnych zlúčenín (najmä sírnika sodného), vznikajúcich v priebehu reakcií.

Bežne používané metódy stanovenia stupňa esterifikácie xantogénátu celulózy, založené na princípe chemických reakcií, neumožňujú vzhľadom na veľmi podobné chemické vlastnosti karbonylsulfidu a sírouhlika diferencovať tieto látky, a to najmä v prítomnosti ďalších sírnych zlúčenín.

J. M. Kolthoff [7] už v súvislosti s analýzou plynov, obsahujúcich sírne zlúčeniny, pokúšal sa vypracovať polarografickú metódu na stanovenie karbonylsulfidu, avšak bezúspešne. Metóda P. Zumana a spolupracovníkov [8] na polarografické stanovenie karbonylsulfidu a sírouhlika vo forme etylxantogénátu a etylmnotiokarbonátu draselného sa takisto neosvedčila, najmä pre malú stálosť týchto zlúčenín. B. Philipp [5] pri výskume xantogénácie alkalickéj celulózy a zrenia viskózy použil na stanovenie karbonylsulfidu metódu, opierajúcu sa o poznatok A. B. Avdejevovej [9], podľa ktorej amoniakálny roztok chloridu vápenatého selektívne viaže karbonylsulfid zo zmesi plynov karbonylsulfidu a sírouhlika vo forme monotiokarbonátu, ktorý je polarograficky stanoviteľný. Nedostatkom tejto metódy polarografického stanovenia karbonylsulfidu však je, že za prísne dodržiavaných pracovných podmienok absorbuje sa v amoniakálnom roztoku chloridu vápe-

natého len 10 % celkového množstva karbonylsulfidu a z toho sa určuje jeho celkové množstvo. Vyhodnotenie obsahu karbonylsulfidu z 10 % absorbovaného množstva nezaručuje dostatočnú presnosť tejto metódy.

Pre naše účely, kde šlo o stanovenie karbonylsulfidu vedľa sírouhlika, prípadne aj sírnika sodného, vychádzali sme z práce V. Šedivca a V. Vašáka [10], ktorí určovali karbonylsulfid, prípadne karbonylsulfid vedľa sírouhlika v plynch polarografovaním dietylmonotiokarbamínanov a dietylditiokarbamínanov, vznikajúcich ich zavádzaním do 1 % etanolického roztoku dietylaminu, ako to robil P. Zuman [11] pri polarografickom stanovení sírouhlika. Tieto soli majú totiž schopnosť tvoriť s ortuťou polarograficky stanoviteľné komplexné soli.

Použitie dietylaminu na viazanie karbonylsulfidu a sírouhlika má tú výhodu, že dietylamin tvorí s nimi pomerne stále tiokarbamíny. Kvantitatívne stanovenie karbonylsulfidu a sírouhlika touto metódou v určitej koncentračnej oblasti ($3 \cdot 10^{-2}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ M/l) dávalo predpoklad modifikovať a overiť túto metódu na stanovenie množstva viazaného karbonylsulfidu a sírouhlika v xantogenáte celulózy. Z literatúry je známe, že za týchto podmienok vytvára karbonylsulfid polarografickú vlnu vzhľadom na nasýtenú kalomelovú elektródu pri potenciáli $-0,32$ V a sírouhlik vlny pri $-0,46$ V a $-0,62$ V (adsorpčná vlna). Keďže za určitých podmienok (vyššia koncentrácia jednej zo zložiek) by sa mohli vlny karbonylsulfidu a sírouhlika pre ich pomernú blízkosť prekrývať, zaviedli sme derivačnú polarografiu, ktorá dovoľuje lepšie identifikovať karbonylsulfid vedľa sírouhlika.

Experimentálna časť

Prístroje a chemikálie

Polarografické merania na stanovenie COS a CS₂ sa robili na Heyrovského polarografe typu V-301 b pri anodicko-katodickom zapojení, pri spätnom otáčaní polarografického bubna a za použitia Kalouskovej polarografickej nádoby s nasýtenou kalomelovou elektródou. Napätie, zapojené na potenciometrický drôt bubna, bolo 4 V. Záznam polarogramov sa začínal pri napätí $-0,9$ V.

Výška rezervoára ortuti bola 50 cm, teplota pri meraní 22 °C.

Derivačné polarografické krivky sa merali zapojením derivačného adaptéra DA 2.

Všetky použité chemikálie (LiNO₃, dietylamin, rodnid draselný, CS₂) boli analytickej čistoty (výrobky Lachema). 2 % roztok dietylaminu na viazanie COS a CS₂ sa pripravil zriedením 33 %-ného vodného roztoku etanolom. Ako základný elektrolyt sa použil 2 M vodný roztok LiNO₃. Všetky roztoky sa pred polarografovaním prebublávali dusíkom, aby sa z nich odstránil prípadne rozpustený kyslík.

Príprava základných roztokov

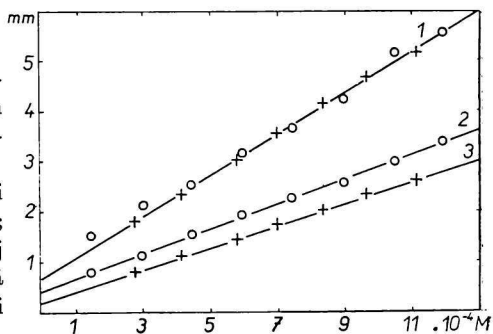
Na zostrojenie kalibračnej čiary pre stanovenie CS₂ sa pripravil základný roztok

dietylditiokarbamínanu (DEDK) jednak vháňaním odmeraného množstva (0,09 ml) do 100 ml 2 % etanolickeho roztoku dietylamínu, jednak pretrepávaním takého istého množstva kvapalného CS_2 so 100 ml spominaného roztoku. Takto pripravené roztoky zодpovedali koncentrácii $1,493 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{CS}_2$, resp. $1,1349 \text{ g } \text{CS}_2/\text{l}$.

Na stanovenie viazaného COS sa pripravil základný roztok dietylmonotiokarbamínanu (DEMK) Klassonovým spôsobom [12] upraveným podľa V. Šedivca a V. Vašáka [10] rozkladom nasýteného roztoku rodanidu draselného v zriedenej kyseline sírovej. Rozkladom vzniknuté plyny sa za zníženého tlaku nechali prechádzať cez 30 % roztok NaOH (na viazanie CO_2 , H_2S a HCN), cez anilín (na zachytenie CS_2) a cez koncentrovanú kyselinu sírovú, aby sa plyn zbavil vlhkosti. Ostávajúci COS sa absorboval v 2 % etanolicom roztoku dietylamínu. Pretože ekvimolárne roztoky DEDK a DEMK dávajú rovnako vysoké integračné polarografické vlny, koncentrácia COS, resp. DEMK sa v tomto roztoku určila polarograficky z pozorovania výšky vln roztoku DEDK za súčasného zostrojenia kalibračnej krivky pre COS.

Zostrojenie kalibračných kriviek

Zo základného roztoku DEDK sa postupne odpipetovalo 0,1–0,8 ml, doplnilo sa 2 % etanolicým roztokom dietylamínu na 9 ml, pridal sa 1 ml 2 M roztoku LiNO_3 , roztoky sa nechali 5 minút prebublávať dusíkom a potom sa polarografovali. Kalibračná krivka sa zostrojila na základe výšky polarografických vln roztokov DEDK (obr. 1).



Obr. 1. Kalibračné čiary pre CS_2 a COS, vyjadrujúce závislosť výšky polarografických vln dietylditiokarbamínanu a dietylmonotiokarbamínanu od ich koncentrácie.

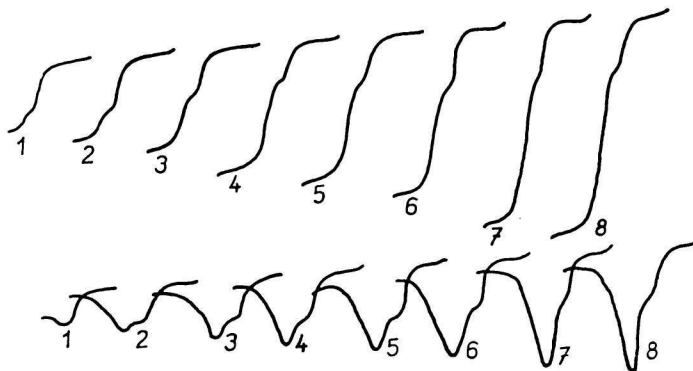
1. kalibračná čiara pre CS_2 a COS pri integračnej polarografii a citlivosti 1 : 20; 2. kalibračná čiara pre CS_2 pri derivačnej polarografii a citlivosti 1 : 3; 3. kalibračná čiara pre COS pri derivačnej polarografii a citlivosti 1 : 3.

Podobným spôsobom sa zostrojila kalibračná krivka aj pre COS zo základného roztoku DEMK. Súčasne z výšok integračných polarografických vln v porovnaní s kalibračnou krivkou pre CS_2 sa určila aj koncentrácia základného roztoku DEMK, ktorá bola $1,39 \cdot 10^{-2} \text{ M-COS}$, resp. $0,835 \text{ g COS/l}$.

Polarografia roztokov obsahujúcich COS a CS_2

Pri určovaní stupňa esterifikácie xantogenátu celulózy sa môžu často vyskytovať prípady, že obsah viazaného CS_2 vedľa COS v xantogenáte je rádovo vyšší alebo nižší. To môže mať za následok, že pre blízkosť polvlnových potenciálov CS_2 a COS ako DEDK a DEMK (–0,46 a –0,32 V) budú sa ich vlny pri integračnej polarografii prekrývať. A práve táto skutočnosť nás privedla k myšlienke použiť derivačné polarografické merania na ich diferenciaciu.

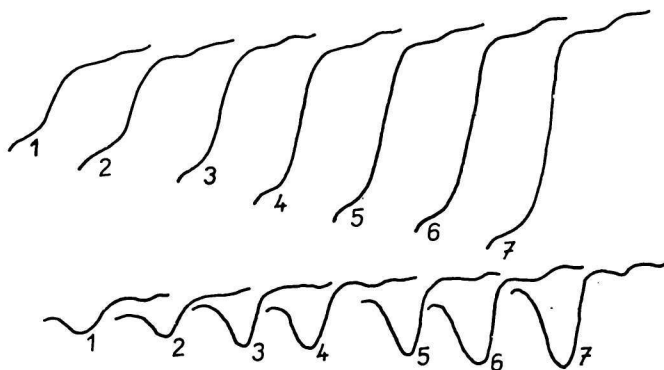
Za tým účelom sa pripravila séria roztokov o konštantnom obsahu H_2S^* (neurčovanom) a COS ako DEMK ($3,38 \cdot 10^{-5}$ M-COS); CS_2 vo forme DEDK sa menil v rozsahu $0,175 \cdot 10^{-5}$ M až $1,05 \cdot 10^{-5}$ M- CS_2 , resp. od 0,143 do 0,800 mg CS_2 . Tieto roztoky sa po pridaní 1 ml 2 M- LiNO_3 a po doplnení na 10 ml nechali 5 minút prebublávať dusíkom



Obr. 2. Závislosť výšky vln od koncentrácie dietylditiokarbamínu v etanolicom roztoku 0,4 M- LiNO_3 a 2 % dietylaminu.

Koncentrácia CS_2 vo forme dietylditiokarbamínu: 1. 0,1135; 2. 0,2270; 3. 0,3405; 4. 0,4540; 5. 0,5675; 6. 0,6810; 7. 0,7945; 8. 0,9080 mg CS_2 .

Krivky registrované od 8. závitú, SKE, 200 mV na abscisu, $h = 50$ cm, citlivosť 1 : 20 pre integračnú a 1 : 3 pre derivačnú polarografiu.



Obr. 3. Závislosť výšky vln od koncentrácie dietylmonotiokarbamínu v etanolicom roztoku 0,4 M- LiNO_3 a 2 % dietylaminu.

Koncentrácia COS vo forme dietylmonotiokarbamínu: 1. 0,1670; 2. 0,2505; 3. 0,3340; 4. 0,4175; 5. 0,5010; 6. 0,5845; 7. 0,6680 mg COS.

Krivky registrované od 8. závitú, SKE, 200 mV na abscisu, $h = 50$ cm, citlivosť 1 : 20 pre integračnú a 1 : 3 pre derivačnú polarografiu.

* H_2S bol prítomný ako nečistota vzniknutá rozkladom etylmonotiokarbonátu draselného, z ktorého sa účinkom zriedenej kyseliny sírovej uvoľňuje COS.

a polarografovali sa derivačne. Polarogramy týchto roztokov (obr. 2—4) jednoznačne poukazujú na ľahkosť diferenciacie COS aj vedľa asi trojnásobného nadbytku CS_2 .



Obr. 4. Vplyv koncentrácie dietylditiokarbamínanu na stanoviteľnosť COS vedľa CS_2 . Konštantná koncentrácia H_2S a COS ako dietylmonotiokarbamínanu ($3,38 \cdot 10^{-5}$ M a meniac sa koncentrácia CS_2 ako dietylditiokarbamínanu: 1. 0; 2. 0,175; 3. 0,353; 4. 0,526; 5. 0,700; 6. 0,872; 7. $1,052 \cdot 10^{-5}$ M- CS_2 . Krivky registrované od 9. závitú, SKĽ, 200 mV na abscisu, $h = 50$, derivačná polarografia, citlivosť 1 : 3.

Postup stanovenia stupňa esterifikácie

Možnosť ľahšieho rozlíšenia COS vedľa CS_2 aj pri ich vyšších koncentračných rozdieloch derivačnou polarografiou a zostrojenie kalibračných kriviek stali sa podkladom pre vypracovanie metódy stanovenia stupňa esterifikácie xantogenátu celulózy, resp. určovania množstva na celulózu viazaného COS a CS_2 , ktorú sme potom použili pri štúdiu kinetiky xantogenácie alkalickej celulózy.

Postup stanovenia CS_2 a COS v xantogenáte je nasledujúci: V malej navažovačke sa odváži presné množstvo technického xantogenátu (20—100 mg, podľa doby xantogenácie) a niekoľkokrát sa premyje chladným metanolom, aby sa odstránil Na_2CS_3 , prípadne ďalšie splodiny vedľajších reakcií. Čistý premytý xantogenát sa preniesie do rozkladnej banky a účinkom 20 %-nej kyseliny sírovej sa uvoľní COS a CS_2 . Tieto sa prúdom dusíka vháňajú do absorpčnej trubice naplnenej sklenenými guľôčkami a 9 ml 2 % etanolickeho roztoku dietylamínu. Roztok sa nechá prebublávať jednu hodinu. Potom sa pridá 1 ml 2 M- LiNO_3 a roztok sa polarografuje.

Súbežne s týmto stanovením sa v xantogenáte určoval aj obsah celulózy rozkladom xantogenátu 20 % kyselinou sírovou, premytím horúcou vodou, 5 % roztokom siričitanu sodného, opätovným premytím horúcou vodou, vysušením a zvážením.

Výsledky

Výsledky sledovania priebehu xantogenácie alkalickej celulózy opísanou metódou derivačnej polarografie, ako sú uvedené v tab. 1, poukazujú na výhodu a vhodnosť aplikácie tejto metódy tým, že pomerne jednoduchými operáciami možno bezpečne a presne určiť množstvo na celulózu viazaného COS aj vedľa nadbytku CS_2 súčasne, čo doterajšími metódami analýzy xantoge-

nátov celulózy vzhľadom na veľkú podobnosť chemických vlastností CS₂ a COS nebolo možné.

Z týchto meraní súčasne vyplýva, že v začiatkových fázach xantogenácie podiel vzniknutého monotiokarbonátu celulózy (nazývaného aj COS-xantogenát) je asi 25–30 % z celkového stupňa substitúcie celulózy (vyjadrené ako milimóly COS na glukózovú jednotku) a že v ďalšom priebehu reakcie tento podiel klesá.

Tabuľka 1
Množstvo CS₂ a COS viazaného na celulózu pri xantogenácii

Čas reakcie (min.)	Milimóly CS ₂ viazaného na glukózovú jednotku pri			Milimóly COS viazaného na glukózovú jednotku pri		
	25 °C	30 °C	35 °C	25 °C	30 °C	35 °C
15	87	124	188	40	46	80
30	149	198	263	51	58	52
45	190	258	299	52	65	49
60	298	298	316	45	68	67
90	249	333	321	39	64	66
120	275	342	310	49	59	64
150	295	333	277	51	59	68
180	308	315	237	57	59	65

Vznik COS-xantogenátu možno vysvetliť tým, že CS₂ podlieha okrem reakcie s alkalicou celulózu hydratácii (za vzniku kyseliny ditiouhličitej), alebo reakciou s NaOH vytvára ditiokarbonát sodný, ktorý sa rozkladá na COS a NaHS:



Uvoľnený COS potom reaguje s alkalicou celulózu.

Je zrejmé, že na začiatku xantogenácie vzniká maximálne množstvo COS, a preto aj obsah COS-xantogenátu prebieha maximom. V dôsledku menšej stability tohto xantogenátu jeho obsah prechodne klesne a ku koncu reakcie sa viac-menej stabilizuje. To poukazuje na rovnovážny stav medzi tvorbou a rozkladom COS-xantogenátu.

Na záver možno ešte pripomenúť, že vznik COS-xantogenátu, aj keď je menej stabilný než normálny xantogenát celulózy, priaznivo vplyva na kvalitu technického xantogenátu, keďže sa zúčastňuje na zvyšovaní celkového stupňa esterifikácie celulózy a tým aj na zlepšení jeho rozpúšťania pri príprave viskózo- roztoku.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЭТЕРИФИКАЦИИ
КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М. Паштека

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

Был разработан метод полярографического определения COS и CS₂, связанных совместно в ксантогенате целлюлозы, в их полярографически активной форме — диэтилмоно- и диэтилдитиокарбаминана. Для этого были получены калибровочные кривые, а для определения в ксантогенате целлюлозы связанного COS в присутствии большого избытка связанного CS₂ использовали метод производной полярографии. Метод был применен для изучения ксантогенирования щелочной целлюлозы.

Preložila T. Dillingarová

POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES VERESTERUNGSGRADES
VON CELLULOSEXANTHOGENAT

M. Pašteka

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde eine Methode der polarographischen Bestimmung von COS und CS₂, die im Cellulosexanthogenat nebeneinander gebunden sind, in deren polarographisch aktiven Form des Diäthylmono- und Diäthyledithiocarbamats ausgearbeitet. Zu diesem Zweck wurden Kalibrationskurven erarbeitet, und für die Möglichkeit der Bestimmung des im Cellulosexanthogenat gebundenen COS neben einem hohen Überschuss an gebundenem CS₂ die Methode der Ableitungspolarographie eingeführt. Diese Methode wurde zum Studium der Kinetik der Xanthogenierung von Alkalicellulose benutzt.

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. Herrent P., Inoff G., *J. Polymer. Sci.* **3**, 487 (1948).
2. Herrent P., Inoff G., *J. Polymer. Sci.* **3**, 834 (1948).
3. Hess K., *Reyon Zellwolle Chemiefasern* **31**, 191 (1953).
4. Grotjahn H., *Z. Elektrochem.* **57**, 305 (1953).
5. Phillip B., *Faserforsch. Textiltechn.* **6**, 13 (1955).
6. Wroński M., *Faserforsch. Textiltechn.* **7**, 175 (1956).
7. Kolthoff I. M., Torren P. E., Ramette R. W., *Anal. Chem.* **24**, 1037 (1952).
8. Zuman P., Zumanová R., Souček B., *Collection Czech. Chem. Commun.* **18**, 632 (1953).
9. Avdejeva A. B., *Zavodskaja lab.* **7**, 279 (1938).
10. Šedivec V., Vašák V., *Chem. listy* **48**, 19 (1954).
11. Zuman P., Zumanová R., Souček B., *Chem. listy* **47**, 178 (1953).
12. Klasson P., *J. prakt. Chem.* **36**, 64 (1887).

Do redakcie došlo 5. 12. 1966

V revidovanej podobe 30. 3. 1967

Adresa autora:

Ing. Mikuláš Pašteka, CSc., Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.