

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY III

IVAN SLÁVIK

Laboratórium celulózy pri Ústave chem. technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Úvod

V prvých dvoch častiach tejto práce sme zistili, že varenie viskózovej celulózy zo smrekového dreva je možné s varnou kyselinou, obsahujúcou podstatne menej vápna, ako sa všeobecne používa, ba že takéto varenie môže mať nesporné výhody oproti vyššiemu množstvu zásady vo varnej kyseline. Podmienkou je, aby kyselina neobsahovala škodlivé primiešania, t. j. organické látky pochádzajúce z predošlých várok a prechádzajúce do varnej kyseliny buď s kondenzátmi z odplynov, alebo s náhodne, prípadne aj úmyselne privedenou varnou kyselinou z predchádzajúcich várok. Škodlivými sa ukázali kyselina mravčia, redukujúce cukry, nie však kyselina octová a lignínsulfónová v množstvách, aké sa môžu v praxi vo varnej kyseline vyskytnúť. Škodlivosť sa prejaví vtedy, keď sú tieto látky prítomné v kyseline od začiatku várky; neprejaví sa však v takej miere vtedy, keď ku koncu varenia stúpne ich množstvo nad obvyklý výšku. Škodlivosť sa prejaví zvýšeným množstvom nerozvarného podielu, tmavšou farbou a horšou bieliteľnosťou látky pri odvarení na určitý výťažok.

Experimentálna časť

1. Jednostupňové varenie s rôznymi prísadami do kyselín

Aby sme získali presnejší obraz o vplyve jednak rôzneho množstva zásady vo varnej kyseline, jednak o vplyve týchto primiešanií na kvalitu viskózovej celulózy, sledovali sme chemické konštanty a polydisperzitu látok, pochádzajúcich z pokusov opísaných v 2. časti tejto práce. Z chemických konštant sme sledovali tie, ktoré sú najdôležitejšie pre spracovanie viskózovým spôsobom, t. j. α -celulózu a pentózany, pritom sme však vždy stanovili aj viskozitu kvôli zisteniu stupňa odvarenia. Pred stanovením týchto konštant, ako aj pred určovaním polydisperzity sme odstránili z nebielených látok lignín opatrným bielením chloritanom sodným, t. j. zahrievaním s množstvom NaClO_2 odstupňovaným podľa bieliteľnosti, pri 70—75 °C po okyselení kyselinou octovou na pH 4—5, po dobu 5—15 min., nato rozpúšťaním 1%-ným roztokom siričitanu sodného pri 60 °C po dobu 30 min.

Polydisperzitu sme určovali Ekenstamovou metódou, rozpúšťaním v kyseline fosforečnej rôznej koncentrácie. Keďže nám išlo len o zistenie, v akom pomere budú prítomné najnižšie a najvyššie polyméry, určovali sme len obmedzený

počet frakcií, a to frakcie do 250, 500, 800 a z rozdielu do 100% polyméry nad 800.

Výsledky z várok varených s rôznymi prísadami do kyseliny sú v tab. 1, a to usporiadané podľa klesajúcej viskozity, keďže je zrejmé, že tak chemické konštanty, ako aj polydisperzitu možno porovnávať len pri odvarení na približne rovnakú viskozitu.

Tab. 1. Hlavné konštanty a polydisperzita celulóz varených s rôznymi prísadami do varnej kyseliny

váarka č.	var. kys.		prísada		konečná teplota °C	visk. cp	α-cel. %	furfural %	frakcie			
	% SO ₂	% CaO	druh	množstvo					do 250	do 500	do 800	nad 800
11	5,22	0,70	konden-zát	po tlak ∅	150	36,9	91,07	2,45	9,95	24,42	3,87	61,76
24	5,33	0,54	—	—	145	34,1	89,84	2,78	7,26	10,37	52,50	29,87
20	4,92	0,66	kys. lig-nosulf.	10% obj. výluhu	145	31,2	88,05	2,45	10,66	12,79	52,14	24,41
28	5,56	1,08	—	—	145	29,9	90,15	2,16	7,26	13,94	47,85	30,95
27	6,08	0,56	konden-zát	po tlak 2,5 atm.	142	29,9	89,15	2,24	9,39	6,01	58,56	26,24
21	4,78	0,63	kys. mravčia	1,0 g/l	135	27,0	89,15	2,29	12,19	13,17	54,03	20,08
26	5,08	0,60	—	—	145	28,7	89,48	2,26	—	—	—	—
23	5,33	0,54	reduk. cukry	8,8 g/l	145	21,6	90,05	2,20	7,50	28,32	47,45	15,73
22	5,15	0,56	kys. octová	1,0 g/l	145	21,2	89,04	2,10	10,42	10,78	66,51	12,29
25	5,12	0,56	konden-zát	po tlak ∅	135	20,6	89,71	2,14	13,0	12,66	51,57	22,77
30	4,96	0,60	konden-zát	po tlak 2,5 atm.	150	20,2	92,43	—	—	—	—	—
19	4,80	0,63	výluh	10% objemu	135	19,5	88,30	2,64	—	—	—	—

Teplota týchto várok sa pohybovala medzi 135 až 150 °C, čo súvisí s rýchlosťou, akou prebiehala, váarka po vyhriatí na 135 °C. O tomto sme sa podrobnejšie zmienili v 2. časti tejto práce. Len pri várkach č. 11 a 30 sme išli s teplotou bez ohľadu na rýchlosť várky na 150 °C, aby sme zistili vplyv tejto teploty na konštanty.

Pokiaľ ide o obsah α-celulózy a pentózanov (furfuralu), ťažko z týchto výsledkov odvodiť určitú zákonitosť. Na výšku α-celulózy nemá ani viskozita odvarenej látky ani prísady do varnej kyseliny jednoznačný vplyv, len teplota sa zdá mať zreteľný vplyv v tom zmysle, že pri konečnej teplote 150 °C je priemerná α-celulóza vyššia ako pri nižších teplotách. Pentózany klesajú s klesajúcou viskozitou, avšak zdá sa, že s niektorými prísadami zostávajú

pri určitej viskozite vyššie ako podobná várka bez prísady (napr. várky č. 19 a 20). V týchto prípadoch sa objavila súčasne aj najnižšia α -celulóza.

Z výsledkov stanovenia polydisperzity možno uzatvárať asi toto:

Obsah najnižších polymérov do 250 nie je závislý od stupňa odvarenia v medziach, ktoré sa vyskytli. Pri teplote varenia 135 °C sú nízke polyméry zrejme vyššie ako po varení pri vyššej teplote, podobne aj s niektorými prísadami sa zdajú byť o niečo vyššie ako bez prísady (napr. várky č. 20, 27, 28). Stredné polyméry, t. j. 500—800 a tomu primerane aj diferenčne určené vysoké polyméry nad 800 sa menia podľa stupňa odvarenia. Pri vysokej viskozite môže byť obsah vysokých polymérov značne vysoký, s klesajúcou viskozitou sa znižuje, takže pri viskozite okolo 20 cp sa už pohybuje okolo 12—15%. Z prísad sa javí vplyv kyseliny mravčej v tom zmysle, že táto pri rovnakej viskozite zvýši nízke a súčasne zníži vysoké polyméry (várky č. 21, 27, 28, diagr. 1). Kyselina octová zvýši v menšej miere nízke, ale podstatne

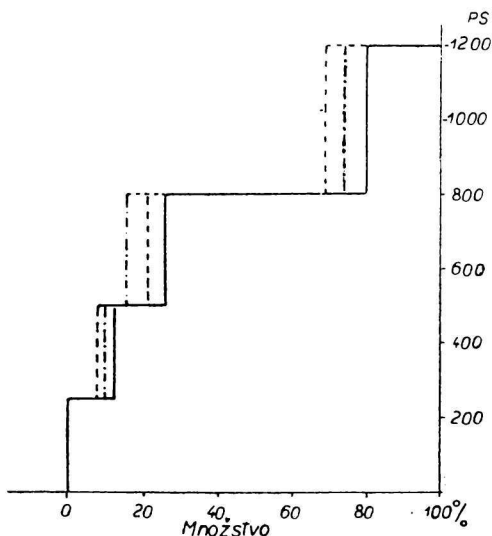


Diagram 1. Polydisperzita várok s prísadami a bez prísady do varnej kyseliny

- v. č. 21 s prísadou kys. mravčej
- v. č. 28 bez prísady
- . - . - v. č. 27 s prísadou vysokotlak. kondenzátu.

zníži vysoké polyméry. Kondenzát z odplynienia do úplného uvoľnenia tlaku zvyšuje nízke, avšak len málo znižuje vysoké polyméry. Redukujúce cukry, hoci sa prejavili škodlivo tým, že zapríčinili kondenzáciu lignínu, neprivedili skrátenie várky ako iné škodlivé prísady a aj v polydisperzite sa javia priaznivo, s nízkym obsahom najnižších a pomerne nízkym obsahom vysokých poly-

mérov (várky č. 22, 23, 25, diagr. 2). Varná kyselina bez prísady zdá sa dávať síce málo nízkych, ale pomerne viac vysokých polymérov (várky č. 20, 27, 28), tu sa však várka bez prísady varila zároveň s vyšším obsahom vápna, takže výsledok nie je jednoznačný.

Celkove vidieť, že výška α -celulózy, pentózanov a polydisperzita závisia okrem od stupňa odvarenia aj od teploty varenia a od primiešánin vo varnej kyseline. V rámci doteraz uvedených pokusov bolo možné prirodzene získať

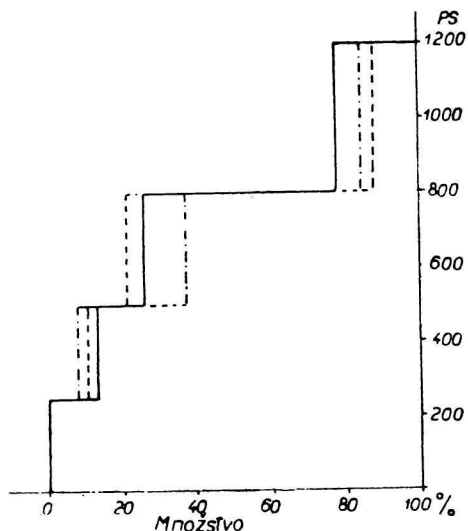


Diagram 2. Polydisperzita várok s prísadami do varnej kyseliny

- v. č. 25 s prísadou nízkotl. kondenzátu
- v. č. 22 s prísadou kys. octovej
- . - . - . v. č. 23 s prísadou red. cukrov.

len určité predbežné informácie o týchto otázkach a aby sme sa viac priblížili k ich rozriešeniu, robili sme sústavné pokusy na objasnenie zmien chemického zloženia a polydisperzity v poslednej fáze varenia v závislosti od podmienok.

2. Pokusy s dvojstupňovým varením s medzistupňom rozvlákňovania

Tieto pokusy sme robili tak, že sme varili normálne s veľmi dlhou impregnačnou dobou (naplnenie autoklávu drevom a kyselinou v predvečer várky) až po dosiahnutie rozvláknilnosti, t. j. po výťažok asi 55%. Nato sme várku prerušili, látku rozvláknil na miešačke, pretriedili cez triedič s výrezmi 0,30 mm širokými, rozdelili na niekoľko častok, pridali späť pôvodnú varnú kyselinu rôzne upravenú alebo iný roztok a dovárali pri 140 °C v rúrových autoklávoch rôzne dlhú dobu. Vytriedenie nebielenej látky sme pokladali za potrebné

preto, že z nerozvárených štiepok by pri dováraní mohli vzniknúť nové podiely vlákien, ktoré by skresľovali zmeny v polydisperzite. Práve preto sme ani nesledovali polydisperzitu pri ďalších pokusoch, opísaných v druhej časti tejto práce, kde sme tak isto predvarili na výťažok asi 55%, avšak dovárali sme bez rozvláknenia a vytriedenia. Tu sme sa omedzili len na sledovanie chemických konštánt.

Na dovarenie sme použili jednak pôvodnú varnú kyselinu, v ktorej sme obsah SO_2 upravili na rôznu výšku; tak isto sme pri dvoch pokusoch upravili aj pH, a to jednak kyselinou sírovou na 1,2, jednak vápnom na 2,3. V iných pokusoch sme použili na dovarenie vodný roztok kysličníka siričitého odstupňovanej koncentrácie, aby sme takto aspoň súhrnne zistili prípadný vplyv organických látok prítomných vo výluhu z predvarenia v porovnaní s dovarením bez ich prítomnosti. (Výsledky sú v tab. 2.)

Predvárené látky označené v tabuľke číslami 12—17 kolišu vo výťažku pomerne dosť od predpokladanej výšky 55%, a tým aj konštanty a polydisperzita týchto látok nie sú rovnaké. Pri tom všetkom výkyvy okrem várky č. 17 sú pomerne malé, takže porovnanie účinku dovarenia je medzi jednotlivými pokusmi možné. Rozdielny obsah vápna pri predvarení sa neprejavil zreteľnejšie vo výsledku, tak napr. várky č. 12 a 16 sa líšia jedine v nižšom obsahu pentózanov poslednej várky, nie je tu však podstatný rozdiel v α -celulóze a v polydisperzite. α -celulóza predvárených látok je pomerne nízka a pentózany pomerne vysoké.

Oveľa ťažšie je vyvodit' závery z výsledkov dovarenia. Z povahy pokusov vyplýva, že stupeň odvarenia pri dovarení, vyjadrený viskozitou, značne kolísal, a preto možno porovnať len tých málo pokusov, kde bola viskozita na podobnej výške.

α -celulóza celkove zostala pomerne nízka a len v niekoľkých prípadoch dosiahla výšku, aká sa požaduje pri viskózovej celulóze. Odvarením na nižšiu viskozitu klesla v niektorých prípadoch značne nízko (12F, 13F), čo možno pravdepodobne pripísať okolnosti, že sa dovárало v rozvláknenom stave, kde hydrolyzačný účinok kyseliny mohol mať veľmi intenzívny vplyv na túto konštantu. Preto nemôžeme z týchto výsledkov vyvodit' pre výšku α -celulózy nijaké dôsledky. Pentózany, ktoré s klesajúcim obsahom vápna v kyseline pri predvarení klesali, možno porovnať len v tých sériách, ktoré sa varili s približne rovnakým obsahom CaO vo varnej kyseline. Tak pri sériách 12 a 13, kde predvárená látka mala pomerne mnoho pentózanov, vidíme, že dovarením klesli pentózany pomerne málo, a to aj vtedy, keď sa odvarilo na veľmi nízku viskozitu (13F). V sériách 14 a 16 pri nižšom obsahu pentózanov v predvarenej látke javí sa v pomere k viskozite po dovarení väčší pokles pentózanov, v niektorých prípadoch až pokles veľmi značný (16C). Účinok podmienok dovarenia, napr. obsahu SO_2 alebo pH nie je jasný, takže výsledky poukazujú

Tab. 2. Prerušené várky a dovarenie s roztokmi rôzne upravenými, pri 140 °C.
Hlavné konštanty a polydisperzita

várka č.	varná kys. na predvarenie		výťažok %	dovarenie			α-cel. %	furfural %	visk. cp.	frakcie			
	% SO ₂	% CaO		roztok	zloženie	do hod.				do 250	do 500	do 800	nad 800
12	5,22	0,92	55,48	—	—	—	87,20	3,71	—	15,22	8,88	15,77	60,15
12C	5,22	0,92	53,04	výluh	0,42% SO ₂	2	89,32	3,44	86,7	15,59	7,52	9,41	65,38
12F	5,22	0,92	41,33	voda	6,5% SO ₂	2	86,15	2,78	19,5	12,65	31,09	42,70	13,56
13	5,06	0,80	57,72	—	—	—	87,20	3,71	138,2	15,22	6,43	8,89	69,37
13C	5,06	0,80	43,58	výluh	2,81% SO ₂	2	89,32	3,45	24,2	12,41	38,69	31,17	17,73
13F	5,06	0,80	37,33	voda	3,07% SO ₂	2	86,15	2,78	13,2	8,55	23,59	30,49	17,37
14	5,02	0,70	54,84	—	—	—	—	3,39	—	14,76	20,05	16,66	48,53
14C	5,02	0,70	48,32	výluh	1,05% SO ₂	2	85,93	3,15	26,8	15,11	13,23	27,48	44,18
14F	5,02	0,70	46,61	voda	1,05% SO ₂	2	86,28	2,84	26,5	10,19	20,85	34,76	34,42
16	5,72	0,66	55,22	—	—	—	86,68	3,02	105,9	15,34	9,43	9,66	65,57
16C	5,72	0,66	45,67	výluh	1,09% SO ₂	2	88,09	2,07	19,6	11,36	41,31	28,56	18,81
16F	5,72	0,66	47,05	voda	pH 1,2 0,4% SO ₂	2	87,82	—	40,0	9,29	28,02	22,71	39,99
17	5,72	0,66	52,81	—	—	—	87,94	—	99,7	10,48	10,64	36,39	42,29
17C	5,72	0,66	49,90	výluh	0,99% SO ₂	2	87,48	2,96	47,4	9,02	22,45	46,82	21,21
17F	5,72	0,66	42,71	voda	pH 2,3 0,144% SO ₂	2	87,66	2,94	39,2	8,9	29,48	46,07	15,55

na možnosť, že obsah pentózanov ovplyvňuje viac prvá fáza varenia, najmä obsah zásady vo varnej kyseline, a v druhom rade aj stupeň odvarenia, t. j. viskozita po dovarení.

Polydisperzita predvarených látok ukazuje pri primerane vysokej viskóзите veľmi vysoký obsah najvyšších polymérov, pritom však aj mnoho frakcie do 250, ktorá s postupujúcim odvarením čiže s klesajúcim výťažkom rýchlo klesá. Dovarením v každom prípade klesli tak vysoké, ako aj nízke polyméry, avšak rôzne podľa podmienok dovarenia. Z mála pokusov, ktoré vykazujú po dovarení približne rovnakú viskozitu, sú to pokusy 14C a 14F (diagr. 3), kde polydisper-

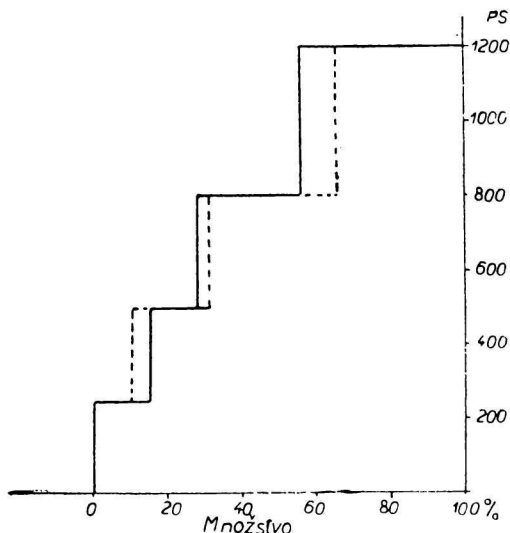


Diagram 3. Polydisperzita várok prerušených a dovarených s varnou kyselinou rôzne upravenou

- v. č. 14C, dovarená s výluhom, 1,05% SO₂
 - - - - - v. č. 14F, dovarená s vodou, obs. 1,02% SO₂.

zita posledného je vyslovene priaznivejšia. Podobný je aj výsledok pokusov 13C a 13F (diagr. 4), avšak s veľkým rozdielom vo viskozite, takže porovnanie nie je úplne spoľahlivé. Pri tom všetkom možno i z týchto, trebárs skromných výsledkov uzatvárať, že výluh so všetkými rozpustenými látkami pôsobí v poslednej fáze varenia menej priaznivo na polydisperzitu, ako by pôsobil čistý vodný roztok kyslíčnika siričitého, čo je v úplnej zhode s Rozenbergrovými tvrdeniami [1] o zjavoch na konci várky. Pokusy 12F a 16C (diagr. 5) s rovnakou viskozitou po dovarení a obidva pokusy dovárané s roztokom pH asi 1 ukazujú menej vysokých a o niečo viac nízkych polymérov pri pokuse prvom, dovarenom s vodným roztokom SO₂, ako pri druhom, dovarenom

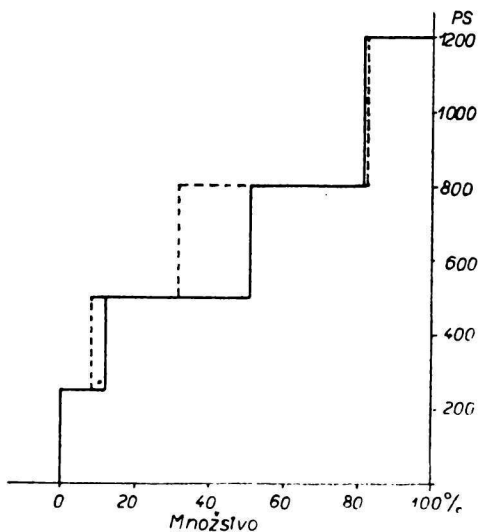


Diagram 4. Polydispersita várok prerušených a dovarěných s varnou kyselinou různé upravenou

- v. č. 13C, dovarěná s výluhom, 2,81% SO_2
- - - - - v. č. 13F, dovarěná s vodou, obs. 3,07% SO_2 .

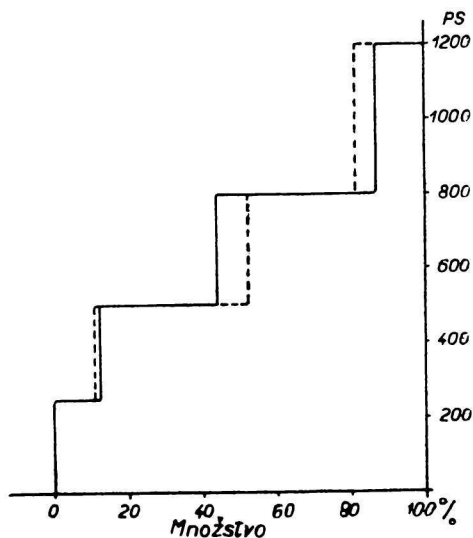


Diagram 5. Polydispersita várok prerušených a dovarěných s varnou kyselinou různé upravenou

- v. č. 12F, dovarěná s vodou, obs. 6,5% SO_2
- - - - - v. č. 16C, dovarěná s výluhom, 1,09% SO_2 , pH 1,2.

s okysleným výluhom, čo však môže ešte ležať v medziach presnosti metódy. Ďalšie pokusy s podobnou viskozitou sú 16F a 17F (diagr. 6), oba dovarené s vodným roztokom, kde priaznivejšia polydisperzita posledného pravdepodobne súvisí s tým, že už predvarená látka vykazovala priaznivejšie molekulové rozdelenie.

Keby sme sa pokúsili zhrnúť tieto výsledky s výsledkami várok v tab. 1, došli by sme asi k týmto záverom:

Nízky obsah zásady vo varnej kyseline sa sám osebe nezdá mať zrejmy vplyv na výšku α -celulózy, avšak je priaznivý pre zníženie obsahu pentózanov.

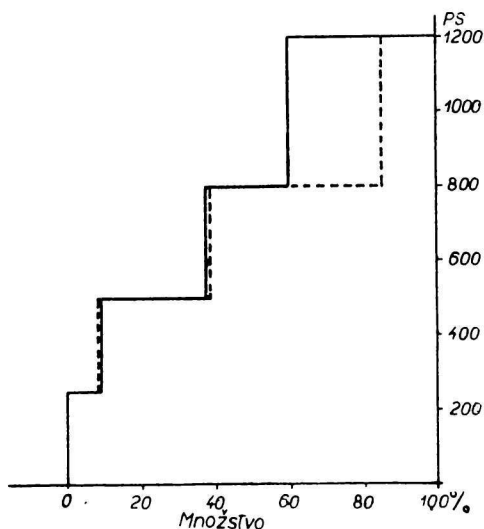


Diagram 6. Polydisperzita várok prerušených a dovarených s varnou kyselinou rôzne upravenou

————— v. č. 16F, dovarená s vodou, obs. 0,4% SO_2

----- v. č. 17F, dovarená s vodou, obs. 0,144% SO_2 .

Primiešaniny urýchľujúce rozklad varnej kyseliny, keď sú prítomné od začiatku várky, pôsobia v zmysle znižovania pentózanov, nemajú však zrejmy vplyv na výšku α -celulózy. Keď sú prítomné len na konci várky v množstve vznikajúcom normálne pri sulfitovej várke, nezdajú sa mať rozhodujúci vplyv ani na pentózany ani na α -celulózu.

Polydisperzita celulózy po odvarení po rozvlákniteľnosť závisí len od stupňa odvarenia, nie však od obsahu vápna vo varnej kyseline. Škodlivé prísady zvyšujú pri rovnakom odvarení nízke polyméry. Keď sú prítomné v normálnom množstve len na konci várky, môžu pôsobiť podobným spôsobom v porovnaní s dovarením roztokom, neobsahujúcim takéto primiešaniny.

Celkove z tohto opäť vyplýva zásada variť celulózu určenú pre spracovanie viskózovým spôsobom s varnou kyselinou obsahujúcou menej vápna a na konci várky sa snažiť čo možno znížiť obsah škodlivých primiešanií, najmä kyseliny mravčej vo varnej kyseline. Pre takéto zníženie by prichádzali do úvahy rôzne zákroky, ako napr. rýchle vyhriatie na konci varenia priamou parou, silnejšie odplynenie, prípadne odťahnutie značného podielu varnej kyseliny podľa Rozenbergerovho návrhu. V krajnom prípade by bolo možné uvažovať aj o dováraní iným roztokom čiže o výslovne dvojstupňovom varení; túto možnosť však nechceme na tomto mieste rozoberať.

3. Dvojstupňové varenie bez medzistupňa rozvláknenia

V ďalších sériách pokusov sme sledovali len chemické konštanty látok dovarených bez rozvláknenia, ako sme to opísali v 2. časti tejto práce [2]. Varná kyselina pri predvarení obsahovala vo všetkých prípadoch 0,7—0,8% CaO a výťažok sa opäť pohyboval okolo 55% na drevo. Teplota dovarenia bola 145 a 150 °C. V dovarených látkach sme sledovali α -celulózu, stratu máčaním, pentózaný a viskozitu. Výsledky sú uvedené v tab. 3, 4.

Tab. 3. Prerušené várky a dovarenie s pôvodnou varnou kyselinou rôzne upravenou, pri 145 °C. Hlavné konštanty

várka č.	varná kys. na predvarenie		vý- ťažok %	varná kys. na dovarenie		doba dovar. hod.	α -cel. %	fur- fural %	visk. cp	strata máča- ním %
	% SO ₂	% CaO		% SO ₂	prísada					
36	5,70	0,70	53,69	—	—	—	84,07	—	—	14,84
36A	5,70	0,70	46,02	2,0	—	1	84,20	—	51,8	13,33
36D	5,70	0,70	38,25	2,0	—	2	88,26	—	45,5	13,39
36B	5,70	0,70	40,51	2,0	2 g/l kys. mravčej	1	89,10	2,74	34,2	10,46
36E	5,70	0,70	33,44	2,0	2 g/l kys. mravčej	2	86,01	2,12	21,9	8,98
36C	5,70	0,70	45,48	2,0	1,5 g/l H ₂ SO ₄	1	83,81	—	52,2	13,09
36F	5,70	0,70	36,72	2,0	1,5 g/l H ₂ SO ₄	2	87,10	2,34	31,1	—
37	5,92	0,70	57,06	—	—	—	84,94	—	—	—
37A	5,92	0,70	47,94	1,1	—	1	86,96	—	84,8	10,90
37D	5,92	0,70	42,71	1,1	—	2	88,86	2,25	80,5	9,53
37B	5,92	0,70	47,37	1,1	2 g/l kys. mravčej	1	86,78	2,24	73,3	9,68
37E	5,92	0,70	33,96	1,1	2 g/l kys. mravčej	2	90,16	—	20,3	8,36
37F	5,92	0,70	44,30	1,1	1,5 g/l H ₂ SO ₄	2	89,41	—	43,3	10,04
38	5,02	0,75	54,71	—	—	—	86,82	—	—	—
38A	5,02	0,75	52,95	0,4	—	1	87,30	2,81	—	—
38D	5,02	0,75	47,75	0,4	—	3	87,88	2,10	49,0	—
38B	5,02	0,75	50,89	0,4	2 g/l kys. mravčej	1	88,84	3,04	—	—
38E	5,02	0,75	43,67	0,4	2 g/l kys. mravčej	3	87,18	—	36,9	—
38C	5,02	0,75	49,21	0,4	1,5 g/l H ₂ SO ₄	1	88,0	2,14	43,10	—
38F	5,02	0,75	43,10	0,4	1,5 g/l H ₂ SO ₄	3	86,38	—	36,2	—

Tab. 4. Prerušené várky a dovarenie s pôvodnou varnou kyselinou rôzne upravenou, pri 150 °C. Hlavné konštanty

várka č.	varná kys. na predvarenie		vý- ťažok %	varná kys. na dovarenie		doba dovar. hod.	α-cel. %	fur- fural %	visk. cp	strata mäča- ním %
	% SO ₂	% CaO		% SO ₂	prísada					
40	4,42	0,78	56,42	—	—	—	—	—	—	—
40A	4,42	0,78	44,42	1,0	—	1	88,84	—	117,5	9,74
40B	4,42	0,78	43,08	1,0	—	2	91,64	—	81,4	9,02
40C	4,42	0,78	36,43	1,0	—	3	90,46	—	30,5	7,98
40D	4,42	0,78	35,31	1,0	2 g/l kys. mravčej	3	91,20	—	14,2	7,57
40E	4,42	0,78	40,84	1,0	2 g/l kys. octovej	3	89,13	—	54,7	8,30
40F	4,42	0,78	35,98	1,0	1/g l H ₂ SO ₄	3	90,16	—	30,9	7,12
41	5,34	0,78	52,57	—	—	—	—	—	—	—
41A	5,34	0,78	42,61	2,62	—	1	88,92	3,18	112,1	8,84
41B	5,34	0,78	38,80	2,62	—	2	89,74	2,69	42,1	8,88
41C	5,34	0,78	41,73	1,26	—	2	88,33	3,36	70,0	8,21
41D	5,34	0,78	39,56	1,36	—	3	89,04	2,88	52,9	7,38
41E	5,34	0,78	49,02	0,64	—	2	87,48	3,93	—	9,20
41F	5,34	0,78	39,36	0,64	—	4	88,86	3,09	50,0	8,12

Aj tieto výsledky kolišu veľmi značne vo viskozite, takže priame porovnanie výsledkov je možné len v malom počte prípadov. Pri sledovaní výťažkov po dovarení sa ukázala nápadná okolnosť, že výťažok bol v pomere k viskozite nápadne nízky oproti obvyklej výške po priamom odvarení na takú istú viskozitu. Toto možno vysvetliť len tým, že v dôsledku prerušenia várky s ochladením a nasledujúcou manipuláciou na rozdelenie látky a znovu naplnenie do autoklávov nastalo už narušenie pôvodnej štruktúry štiepok, a tým bol umožnený intenzívnejší rozpúšťací účinok kyseliny v povrchových vrstvách bez toho, aby vlastné odbúranie viskozity primerane pokračovalo. Z tohto vyplýva, že aj priebeh chemických konštánt pri týchto pokusoch môže byť iný ako pri normálnej, neprerušenej várke a že takýmto spôsobom vlastne nie je možné získať spoľahlivý obraz o zmenách prebiehajúcich pri normálnom varení. Pri tom všetkom sa pokúsime tieto výsledky vyhodnotiť.

α-celulóza dosahuje všeobecne vyššie hodnoty pri dováraní pri vyššej teplote, t. j. pri 150 °C oproti 145 a 140 °C, pričom však táto hodnota prebieha určitou krivkou, dosahujúcou maximum pri určitej viskozite. Táto viskozita so zodpovedajúcou maximálnou alfou je pri jednotlivých pokusoch veľmi rozličná, avšak v najväčšom počte prípadov leží pri nižších viskozitách. Vplyv odstupňovaného obsahu SO₂ pri dovarení nemožno dobre posúdiť, lebo tieto pokusy skončili s veľmi rozdielnou viskozitou, keď však porovnáme dováranie s prísadami, vidíme, že s prísadou kyseliny mravčej a sírovej dosahuje alfa najvyššie hodnoty so stredným obsahom kyslíčnika siričitého v dováracom

roztoku (pokusy č. 36E, 37E, 38E, 36F, 37F, 38F). Pri pokuse 36E sa zdá, že kyselina mravčia spolu s vyšším obsahom SO_2 v roztoku zapríčinila posunutie maxima alfy k vyššej viskozite, so značným poklesom jej obsahu pri odvarení na obvyklú viskozitu. Naproti tomu pokus 37E ukazuje, že so zníženým obsahom SO_2 sa maximum posunulo blízko k viskozite 20 cp. Pri pokusoch 38 s najnižším obsahom SO_2 bolo treba na odvarenie na približne správnu viskozitu predĺžiť dobu dovarenia a α -celulóza tu dosahuje jednak nižšie hodnoty, jednak už pri vyššej viskozite javí zostupnú tendenciu. Pri pokusoch 40 s dovarením pri 150 °C javí alfa maximum už pri vysokej viskozite, udržuje sa však na pomerne vysokej úrovni až po viskozitu asi 30 cp. Prísada kyseliny mravej tu dáva zvýšenú alfu pri nízkej viskozite, kyselina octová zreteľne znižuje alfu, kým kyselina sírová nemá pozorovateľný vplyv.

Celkove možno tvrdiť, že na priebeh krivky α -celulózy v poslednej fáze varenia vplývajú ako teplota, tak obsah SO_2 v roztoku a taktiež aj obsah tzv. škodlivých primiešaní; týmito vplyvmi sa môže maximum posunúť k rozdielnej viskozite. Na základe nami urobených pokusov nie je ešte možné presne uviesť túto súvislosť, avšak dá sa predpokladať, že s obvyklou varnou kyselinou, obsahujúcou kyselinu mravčiu, a pri varení pri 145 °C je najvýhodnejší obsah asi 1% SO_2 v štádiu dovárania, aby sa odvarením na viskozitu 20—30 cp dosiahla maximálna α -celulóza.

Obsah pentózanov pri týchto pokusoch nedáva opäť jasný obraz. Z výsledkov várok pri 145 °C by bolo možno uzatvárať, že varením pri vyššej teplote už pri odvarení na vyššiu viskozitu možno pentózany dostatočne znížiť, čo sa však pri pokusoch dováraných pri 150 °C nepotvrilo. Vplyv primiešaní pri dováraní zostáva tak isto nejasný.

4. Stredný obsah SO_2 v poslednej fáze varenia

Hoci týmito pokusmi nepokladáme toto naše tvrdenie za dostatočne podložené, pokúsili sme sa ho potvrdiť praktickými skúškami varenia. Aby sme zistili, ako dospieť v poslednej fáze varenia k takémuto strednému obsahu SO_2 , odoberali sme skúšky varnej kyseliny na konci várky po rôzne vykonanom vyhrievaní a odplynovaní tak, že sme varnú kyselinu zo vzorkovacieho ventilu viedli do odmeraného nadbytku studenej vody. Z titra SO_2 a zo stúpnutia objemu vody sme vypočítali celkový kysličník siričitý vo varnej kyseline. Zistili sme, že k požadovanej koncentrácii dospejeme, keď vyhrievame od 110—115 °C asi do 135 °C čo najpomalšie, t. j. za 2½—3 hod., s opatrným odplynovaním, potom na konečnú teplotu 145 °C vyhrejeme čo najrýchlejšie, pokiaľ možno za ½ hod., a súčasne silne odplynujeme. Takýmto spôsobom vedené prevádzkové várky v jednom závode potvrdili naše zistenie a vykazovali α -celulózu zvýšenú oproti normálnej v priemere až skoro o 1%, s jednotlivými hodnotami blízкими 92 percentám.

5. Vplyv teploty dovárky na stratu máčaním a α -celulózu

Strata máčaním, ktorá ide do určitej miery paralelne s obsahom polymérov do 250, určeným Ekenstamovou metódou, zdá sa celkove nižšia po dovarení pri 150 °C, oproti dovareniu pri 145 °C, keď ju porovnávame po približné rovnakom odvarení. Táto hodnota neprebíha krivkou tak ako α -celulóza, ale s postupujúcim odvarením stále klesá. Oproti zisteniu, že kyselina mravčia pridaná na začiatku várky zvyšuje nízke polyméry, zdá sa tu zrejmé, že pri dovarení práve znižuje stratu máčaním. Toto pravdepodobne súvisí s vyššou aciditou varného roztoku s prísadou kyseliny mravčej, v dôsledku ktorej sa nízke polyméry rýchlejšie hydrolyzujú. Na vyššiu aciditu výluhu s prísadou kyseliny mravčej sme poukázali v 2. časti tejto práce [2].

6. Hodnotenie dosiahnutých výsledkov

Keby sme chceli súhrnne vysvetliť všetky zjavy konštatované v 2. a 3. časti tejto práce, dospeli by sme asi k tomuto:

Škodlivými prísadami sa ukazujú také látky, ktoré umožňujú oxydačno-redukčné pochody vo varnej kyseline, ako kyselina mravčia, redukujúce cukry a varné roztoky alebo kondenzáty z nich, obsahujúce tieto látky. Menej škodlivo pôsobí kyselina lignínsulfónová, pretože menej podlieha oxydačno-redukčným pochodom, a vôbec nepôsobí škodlivo kyselina octová, ktorá je odolná oproti oxydačným vplyvom.

V dôsledku oxydačno-redukčných pochodov vzniká z kyslíčnika siričitého kyselina sírová, ktorá zvyšuje aciditu. Vyššia acidita pri vyššej teplote zapríčiňuje kondenzáciu lignínu, ktorá môže byť lokálna v strede štiepok a môže byť celková na konci várky, keď sú štiepky už rozvarené. Prvý druh kondenzácie nastáva vtedy, keď do vnútra štiepok prenikne pri pomerne vysokej teplote príliš málo zásady, avšak pritom aj niektorá zo škodlivých látok, urýchľujúca vznik SO_3 . Škodlivé látky budú prenikať do stredu štiepok tým rýchlejšie, čím menšia je ich molekula; preto sa kyselina mravčia javí najškodlivejšou.

Keď sú škodlivé primiešaniны prítomné v príliš veľkom množstve len na konci várky, môžu sa prejavíť oba druhy kondenzácie. V literatúre sa nachodí ako vysvetlenie čiernej várky len kondenzácia kyseliny lignínsulfónovej v tuhej fáze [3]; že je však možné aj spätné vylučovanie lignínu podobných látok z varnej kyseliny, dokazujú tieto skutočnosti:

Pri dobre rozvarenej, pritom však veľmi tmavej a ťažko bieliteľnej látke sme pozorovali ku koncu várky vždy pokles špecifickej váhy výluhu, čo znamená ubúdanie už rozpustených látok a ich premenu na nerozpustné.

V krajných prípadoch takýchto čiernych várok sme našli v celulóze už nad 10% lignínu, kým normálne odvarené látky, ktoré práve dosiahli bod rozvlák-

niteľnosti, obsahujú len asi 4—6% lignínu. Normálne odvarená látka s 10% lignínu je nerozvlákniteľná, musela teda látka pri čiernej várke napred dosiahnuť stav s nižším obsahom lignínu a museli sa na vláknoch dodatočne vylúčiť látky, ktoré pri stanovení lignínu neprechádzajú do roztoku. Otázka, či tieto látky vznikli z látok už rozpustených alebo z niektorých hemicelulóz prítomných vo vláknach, nie je ešte dostatočne jasná; spomenutý pokles špecifickej váhy výluhu by však poukazoval na to, že aspoň čiastka pochádza z látok rozpustených vo výluhu.

Ako sme na inom mieste zdelili [4], podarilo sa nám zahrievaním bieloj celulózy pri vyššej acidite a za prítomnosti redukujúcich cukrov pripraviť látku zodpovedajúcu vzhľadom a zložením úplne látke objavujúcej sa v krajných prípadoch čiernej várky. V tomto prípade teda nemohlo ísť o kondenzáciu nerozpusteného lignínu, prítomného v látke, lebo táto prakticky nijaký lignín neobsahovala.

Pri týchto pokusoch sme boli zistili, že stupeň kondenzácie je značne závislý ako od teploty, tak aj od pH roztoku. Podľa tohto by sme mohli škodlivý vplyv kyseliny mravčej a iných spomenutých látok na konci várky vysvetliť asi takto:

Keď teplota na konci várky nie je príliš vysoká a acidita nižšia, čiže keď varná kyselina neobsahuje mnoho SO_2 , nemusí sa kondenzácia prejaviť ani za prítomnosti značných množstiev škodlivých primiešanín, v miere, ktorú by bolo možné označiť už ako čiernu várku. Pri teplote nad 140°C , ktorá sa bežne používa pri viskózových várkach, môže sa však prejaviť rôzny stupeň počiatocnej čiernej várky, keď kyselina obsahuje nadnormálne množstvo škodlivých látok, čiže keď okrem množstva normálne vznikajúceho pri várke pribudne ešte množstvo vnesené s pôvodnou varnou kyselinou.

Pravdepodobne môže na vznik čiernej várky vplývať aj okolnosť, či už v počiatocnom štádiu várky nastala vo väčšej miere kondenzácia v jadre štiepok, lebo tu aj keď v obmedzenej miere, ale predsa mohlo vzniknúť o niečo viac kyseliny sírovej ako normálne, a tým sa môže acidita pri dováraní o niečo zvýšiť. Podobne môže mať vplyv na čiernu várku aj nedostatočná sulfonácia, keď sa napr. varák po skončení impregnácie a pred ďalším vyhrievaním príliš silne odplyní a pritom sa doba vyhrievania na konečnú teplotu nepredĺži. Tu pri nedostatočnom obsahu SO_2 a pri vysokej teplote môže prevládať v štiepkach rozklad kyseliny nad ďalším postupom sulfonácie, a tým môžu pre čiernu várku vzniknúť podobné podmienky ako v prvom prípade.

Pokiaľ ide o závislosť polydisperzity od zloženia varnej kyseliny, tu na vysvetlenie musíme vychádzať zo zistenia, že obsah vysokých polymérov je závislý len od stupňa odvarenia a obsah nízkej frakcie klesá s vyššou teplotou a vyššou aciditou. Podľa toho musí byť polydisperzita najpriaznivejšia vtedy, keď odvaríme čo možno nízko, bez nadmerného odbúrania celulózy a nízke

polyméry znížime primeranou teplotou a aciditou na konci várky. Škodlivé primiešanie tým, že zvyšujú aciditu, pôsobia tu vyslovene priaznivo, pokiaľ na druhej strane vyššia acidita nezapríčiní kondenzáciu. Ako je známe, pri silnej čiernej várke dostávame celulózu odbúranú na veľmi nízky PS, čím by teda nebola splnená podmienka primeraného odvarovania.

Keď sú škodlivé primiešania prítomné od začiatku várky, zvyšujú nízke polyméry a zhoršujú polydisperzitu preto, že zapríčiňujú kondenzáciu v jadre štiepok a tým sťažujú ich rozvarenie. Podľa Rozenbergera [1] kondenzovaný lignín sa ťažšie sulfónuje a pre rozpustnosť potrebuje vyšší stupeň sulfonácie. To znamená, že v priebehu várky a pravdepodobne ešte aj v štádiu dovárania sa budú postupne sulfónovať a rozpúšťať stále nové podiely lignínu, a tým sa uvoľnia vlákna, ktoré boli až do tej doby chránené lignínom proti účinkom varnej kyseliny a sú teda ešte oproti iným podielom pozadu, pokiaľ ide o odbúranie a vyrovnanie polydisperzity.

Stratu máčaním pokladáme len za iný spôsob vyjadrovania obsahu nízkych polymérov, a preto jej priebeh nebudeme zvlášť rozoberať. Naproti tomu α -celulóza prebieha odlišne. Ako je známe, rozdiel medzi stratou máčaním a α -celulózou spočíva v rozdielnom analytickom postupe: pri stanovení α -celulózy sa zmes celulózy a 17,5% sodného líhu zrieduje vodou približne na polovičnú koncentráciu a odfiltrovaná celulóza sa premýva vodou, kým pri stanovení straty máčaním sa látka nezrieduje a nepremýva. Môžu sa teda pri stanovení α -celulózy prejaviť nielen nízke polyméry, ale aj rôzna prístupnosť týchto nízkopolymérnych podielov pri maximálnom stupni napučievania. Podľa priebehu výšky α -celulózy krivkou by sa dalo predpokladať, že pri várke pôsobia nielen vplyvy určujúce obsah nízkych polymérov, ale aj vplyvy pôsobiace na túto prístupnosť a že tieto dva vplyvy nejdú súbežne. Podľa doterajších výsledkov nemôžeme však ešte o tomto predpokladanom druhom vplyve nič určitejšieho povedať.

Súhrn

Sledoval sa obsah α -celulózy, pentózanov a polydisperzita smrekovej viskózy celulózy, varenej jednak s kyselinou pripravenou z chemicky čistých látok, jednak s kyselinou obsahujúcou malé množstvá látok vznikajúcich pri várke samej, napr. kyseliny octovej, mravčej, lignosulfónovej, redukujúcich cukrov, ďalej odtiahnutej varnej kyseliny, výluhu z viskózy a kondenzátov z odplynenia predchádzajúcej várky.

Zistilo sa, že obsah α -celulózy nezávisí ani od viskozity ani od zloženia varnej kyseliny, avšak stúpa so stúpajúcou teplotou varenia. Pentózany nezávisia od teploty a zloženia varnej kyseliny, avšak klesajú s klesajúcou viskozitou. Polydisperzita podľa Ekenstama vykazovala pri vysokej viskozite mnoho polymérov do 250 a nad 800. Pri silnejšom odvarení znižujú sa obidva

tieto podiely, nie je však zrejmý jednoznačný vplyv teploty a uvedených prísad do varnej kyseliny.

V ďalších pokusoch sa sledovali tieto konštanty tak, že sa várky prerušili pri výťažku asi 55% na drevo a dováralo sa s varnou kyselinou rôzne upravenou. Na sledovanie polydisperzity sa látka po prerušení rozvláknila a pretriedila, kým na sledovanie ostatných konštánt sa dovárala látka bez rozvláknenia. Na predvarenie sa používala varná kyselina čistá, t. j. bez uvedených prísad. Teplota dovarenia bola 140, 145 a 150 °C.

Po dovarení s rozvláknením zostávala α -celulóza pomerne nízka, viskozita pomerne rýchlo klesala, pentózy nesúviseli zrejme s podmienkami dovarenia, boli však tým nižšie, čím bol nižší obsah CaO pri predvarení. Polydisperzita je závislá najmä od stupňa odvarenia, t. j. od viskozity a je o niečo priaznivejšia, keď sa dovarí namiesto s varnou kyselinou s vodným roztokom SO₂. Vyššia acidita pri dovarení dávala o niečo viac nízkych polymérov.

Po dovarení bez rozvláknenia prebiehala α -celulóza podľa viskozity krivkou, ktorej tvar a maximum záležalo od teploty varenia a od prísad do dováracej kyseliny. Strata máčaním neprebíha takouto krivkou, ale znižuje sa s klesajúcou viskozitou. Pentózy neprejavujú jasný vzťah k podmienkam dovárania a k prísadám do kyseliny.

Z výsledkov sa uzatvára, že uvedené organické látky vo varnej kyseline sú škodlivé len vtedy, keď sú prítomné od začiatku várky. Tu prenikajú spolu s kyselinou do vnútra štiepok, kde zapríčiňujú urýchlenný rozklad SO₂, zvyšujú aciditu a spôsobujú kondenzáciu lignínu. Na konci várky pôsobia škodlivo len keď sú prítomné v príliš veľkom množstve a len pri vysokej teplote a acidite. Ich vplyv na chemické konštanty v takomto prípade potrebuje ďalšie objasnenie. Z priebehu α -celulózy a straty máčaním, ktoré nie sú súbežné, predpokladajú sa 2 vplyvy pri dováraní, a to rozpúšťanie hemicelulóz a vplyv uvoľňujúci viac alebo menej vnútorný povrch, a tým prístupnosť hemicelulóz pri pôsobení sodného líhu. Tieto 2 vplyvy sa prejavujú podľa podmienok odlišne.

О СУЛЬФИТНОМ СПОСОБЕ ВАРКИ ВИСКОЗОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ III

ИВАН СЛАВИК

*Лаборатория целлюлозы при институте технологии органических веществ
Словацкой Академии Наук в Гратиславе*

Выводы

Было исследовано содержанием альфа-целлюлозы, пентозанов и полидисперсность еловой вискозовой целлюлозы, которая варилась с кислотой, приготовленной из химически чистых веществ а также с кислотой, содержащей малые количества веществ, которые получают при варке самой, например уксусную кислоту, муравьиную, лигносульфоновую, восстанавливающие сахара, варочную кислоту, щелок из вискозовой варки и конденсаты, полученные при обезгаживании предшествующей варки.

Установлено, что содержание альфа-целлюлозы не зависит не от вискозиты и не от варочной кислоты, но увеличивается с повышением температуры варки. Содержание пентозанов не зависит на температуре и сложении варочной кислоты, но уменьшается в зависимости на понижении вискозиты. Полидисперсность по Экенштаму проявлялась при высшей вискозите тем, что получалось много полимеров до 250 и над 800. При более сильной варке содержание этих двух частей уменьшается, при этом не проявляется всегда влияние температуры и упомянутых примесей в варочной кислоте.

В дальнейших опытах эти константы были исследованы так, что варки были остановлены при выработке приблизительно на 55 %, подсчитано на дерево а доваривание было проведено с варочной кислотой различного приготовления. Для исследования полидисперсности вещество после остановки было дефибрировано, тогда как для остальных постоянных доваривание проводилось без дефибрирования. К предварительной варке употреблялась варочная кислота чистая, т. е. без упомянутых примесей и температура доварки была 140, 145 и 150°.

По доварке с дефибрированием содержание альфа-целлюлозы было сравнительно малым, вискозита сравнительно быстро понижалась, содержание пентозанов повидимому не находится в зависимости с условиями доваривания, но является тем меньшим, чем меньше было содержание СаО при предварительной варке. Полидисперсность зависит главным образом от степени варки, т. е. от вискозиты и является немного благоприятнее, если к довариванию берут вместо варочной кислоты водный раствор SO₂. Высшая кислотность при доваривании дает немного больше низких полимеров.

По доварке без дефибрирования содержание альфа-целлюлозы изменялось по кривой, максимум и вид которой зависели на температуре варки и на примесях в кислоте при доваривании. Потери при отмачивании не идут по этой кривой, но уменьшаются с уменьшающейся вискозитой. Пентозаны не проявляют ясной зависимости к условиям доваривания и к примесям в кислотах.

Из опытов следует, что отмеченные органические кислоты в варочной кислоте являются вредными только тогда, когда присутствуют вначале варки. Вместе с кислотой проникает во внутрь щепок, где способствует ускорению разложения SO₂; увеличивают кислотность и способствуют конденсации лигнина. В конце варки действуют вредно только тогда, если присутствуют в очень большом количестве и только при высокой температуре и кислотности. Их влияние на химические постоянные требует дальнейшего объяснения. Из изменения альфа-целлюлозы и потерь при отмачивании, которые не являются параллельно-проходящими, можно предположить, что при доваривании имеют значение 2 влияния, а то растворение гемицеллюлоз и влияние освобожденной в большей или меньшей мере внутренней поверхности, что способствует более доступное действие едкой щелочи на гемицеллюлозы. Эти 2 влияния проявляются по разному в зависимости на обстоятельствах.

Поступило в редакцию 8 августа 1954

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG DER VISKOSEZELLULOSE, III

IVAN SLÁVIK

Laboratorium für Zellulose am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde der Gehalt an α -Zellulose, an Pentosanen und weiters die Polydispersität von Viskosezellulose aus Fichtenholz verfolgt, die einerseits mit aus chemisch reinen Stoffen zubereiteten Säure gekocht wurde, andererseits mit Säure mit einem kleinen Gehalt an gewissen Stoffen, die bei der Kochung selbst entstehen, z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Ligninsulfonsäure, reduzierende Zuckerarten, weiters mit abgezogener Kochsäure, Ablauge aus der Viskosekochung und Kondensaten aus der Entgasung der vorhergegangenen Kochung.

Es wurde festgestellt, dass der Gehalt an α -Zellulose weder von der Viskosität noch der Zusammensetzung der Kochsäure abhängig ist, dass sie jedoch mit steigender Temperatur der Kochung steigt. Pentosane stehen in keinem Zusammenhang zur Temperatur oder Zusammensetzung der Kochsäure, sie fallen jedoch mit fallender Viskosität ab. Die Polydispersität nach Ekenstam wies bei höherer Viskosität viel Polymere bis zu 250 und über 800 auf. Bei stärkerem Abkochen sinken diese beiden Anteile, es ist jedoch kein eindeutiger Einfluss der Temperatur und der angeführten Zusätze zur Kochsäure ersichtlich.

Bei weiteren Versuchen wurden diese Konstanten derart weiterverfolgt, dass die Kochungen bei einer Ausbeute von ca. 55% auf Holz gerechnet unterbrochen wurden und mit verschieden aufbereiteter Kochsäure zu Ende gekocht wurden. Zwecks Verfolgung der Polydispersität wurde der Stoff nach der Unterbrechung zerfasert und sortiert, während zwecks Verfolgung der übrigen Konstanten der Stoff ohne Zerfaserung zu Ende gekocht wurde. Zur Vorkochung wurde reine Kochsäure verwendet, d. h. ohne den angeführten Zusätzen. Die Temperatur der Schlusskochung betrug 140, 145 und 150 °C.

Nach der Endkochung mit Zerfaserung verblieb α -Zellulose verhältnismässig niedrig, die Viskosität fiel verhältnismässig rasch, die Pentosane standen offenbar in keinem Zusammenhang mit den Bedingungen des Schlusskochens, sie waren jedoch umso niedriger, je niedriger der Gehalt an CaO bei der Vorkochung war. Die Polydispersität ist hauptsächlich von der Stufe der Abkochung, d. i. von der Viskosität abhängig, und ist um etwas günstiger, wenn an Stelle mit Kochsäure mit einer wässrigen Lösung von SO_2 zu Ende gekocht wird. Eine höhere Azidität bei der Schlusskochung ergab etwas mehr an niedrigen Polymeren.

Nach dem Endkochen ohne Zerfaserung verlief die α -Zellulose gemäss der Viskosität in Form einer Kurve, deren Gestalt und Maximum von der Temperatur der Kochung und den Zusätzen in die Endkochsäure bestimmt wird. Der Tauchverlust verläuft nicht in einer solchen Kurve, aber er sinkt mit fallender Viskosität. Die Pentosane drücken keine so klare Beziehung zu den Bedingungen der Schlusskochung und zu den Zusätzen zur Säure aus.

Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass die angeführten organischen Stoffe in der Kochsäure nur dann schädlich sind, wenn sie von Beginn der Kochung anwesend sind. Hier dringen sie zusammen mit der Kochsäure in das Innere der Holzstückchen, wo sie einen beschleunigten Zerfall der SO_2 bewirken, die Azidität erhöhen und die Kondensation des Lignins bewirken. Am Ende der Kochung wirken sie nur in dem Falle schädlich, wenn

sie in zu grossen Mengen anwesend sind und nur bei hoher Temperatur und Azidität. Ihr Einfluss auf die chemischen Konstanten in einem solchen Falle bedarf einen weiteren Aufklärung. Aus dem Verlauf der α -Zellulose und des Tauchverlustes, die nicht gleichlaufend sind, nimmt man 2 Einflüsse bei der Schlusskochung an, u. zw. die Lösung der Hemizellulose und den Einfluss der mehr oder weniger freierwerden inneren Oberfläche und damit die Zugängigkeit der Hemizellulosen bei der Einwirkung der Natronlauge. Diese 2 Einflüsse wirken sich je nach den Bedingungen abweichend aus.

In die Redaktion eingegangen den 8. VIII. 1954

LITERATÚRA

1. Rozenberger N. A., *Bumažnaja promyšlennost* 28, 1.13, 2.14, 3.14 (1953).
2. Slávik I., *Chem. zvesti* 8, 438 (1954).
3. Hägglund E., *Holzchemie*, Leipzig 1928, 201.
Wurz O., *Die Sulfitzellstoffherstellung und ihre Nebenerzeugnisse*, Graz—Wien 1948, 231.
4. Slávik I., *Sborník prednášok cel.-pap. sekcie školenia v B. Štiavnici, SAV*, 1952, 55.

Došlo do redakcie 8. VIII. 1954