

PHTHALOCYANINE, EIN NEUES REAGENS IN DER QUALITATIVEN ANALYSE

PAVEL ČERNÝ

Institut für analytische Chemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Slowakischen Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine kurze Abhandlung über die Eigenschaften von Innerkomplexsalzen des Phthalocyanins mit Metallen gegeben. Es wurde ein neuer Nachweis für Oxydationsreagenzien mittels Kupferphthalocyanin in konzentrierter Schwefelsäure ausgearbeitet. Diese Reaktion ist geeignet für den Nachweis von NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- . Von den Anionen stören in höheren Konzentrationen diesen Nachweis die folgenden: S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SCN^- , Br^- , J^- . Die Selektivität der Reaktion wird erhöht durch Ausfällung der störenden Anionen mittels einer Lösung von Hgac_2 und BaCl_2 . Die Reaktion wird durch AsO_3^{3-} gestört. Die Reaktion ist besonders geeignet für den Nachweis von Oxydationsmitteln in starkgefärbten Lösungen.

LITERATÚRA

1. Linstead R. P., Ber. 72, 93 (1939).
2. Linstead R. P., Byrne G. T., Lowe A. R., Dent C. E., J. Chem. Soc. 1934, 1016, Chem. Zentralbl. 1, 2, 3636 (1937).
3. Robertson J. M., J. Chem. Soc. 1935, 615, J. Am. Chem. Soc. 1936, 1736.

O KVANTITATÍVNOM STANOVENÍ LIGNOSULFÓNOVÝCH KYSELÍN V SULFITOVÝCH VÝLUHOCH

KAROL KÜRSCHNER

Slovenská akadémia vied, Základný výskum dreva, Bratislava

Pri výrobe vanilínu zo sulfitových výluhov podľa postupu uvedeného pôvodne K. Kürschnerom alebo podľa jednej z mnohých zmien a zlepšení tohto spôsobu, ktoré priebehom desaťročí vznikli [1], je veľmi dôležitá znalosť množstva kyseliny lignosulfónovej prítomnej vo výluhu. Aj pri iných spôsoboch využitia lignosulfónového podielu výluhov je potrebná rýchla metóda na stanovenie práve tohto podielu.

Presný a rýchle uskutočniteľný spôsob určenia lignosulfónových kyselín v sulfitových výluhoch dosiaľ však chýbal. Týmto príspevkom chceme podať stručnú zprávu o takejto metóde.

Sulfitové výluhy, ako je známe, obsahujú okrem anorganických zložiek [$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, CaSO_3 , CaSO_4 , voľný SO_2 , SiO_2 , zlúčeniny As, Se, Pb, Fe, Cu]

pestrú zmes organických zlúčenín. Pôsobením kyseliny za várky sa drevné polyózy väčšinou depolymerujú a popri zvyškoch polymérnych hexóz a pentóz nachádzame glukózu, manózu, galaktózu, xylózu, arabinózu, metylpentózy, kyselinu glukurónovú, kyselinu galakturónovú, sulfokyseliny uhlohydrátov, ďalej fural, metylfural, oxymetylfural, kyselinu octovú, kyselinu mravčiu, acetón, popri splodinách premeny lignínu, predovšetkým vápenatých soliach lignosulfónových kyselín, popri konidendrín, vanilíne, humínových látkach, metylalkohole (z väčšej časti pochádzajúcom z metylovaných cukrov); ďalej nachádzame živice, ich štiepne splodiny (*p*-cymol atď.), tuky a ich štiepne splodiny, triesloviny a pod.

V tomto mixtum compositum organických a anorganických zlúčenín sa zo začiatku zdá beznádejné vykonať upotrebitelné stanovenie lignínu. Predsa však za použitia našej metódy, vypracovanej pred určitým časom [2], založenej na stanovení metoxylových skupín, môžeme takéto určenie v lignosulfónových kyselinách vykonať pomerne rýchlo a isto. Pri opatrnom odparení sulfitových výluhov sa okrem vody odparuje SO_2 , fural, metylfural, oxymetylfural, paracymol, kyselina octová, kyselina mravčia, metylalkohol a acetón. Okrem anorganických a organických látok (všetkých cukrov, živíc atď.), ktoré neovplyvňujú stanovenie metoxyly, ostávajú prevažne vápenaté soli kyselín lignosulfónových. Popri tom zisťujeme ešte v prakticky nepatrnom množstve konidendrín a vanilín. Príslušné metylované cukry práve tak ako pektíny prítomné v nepatrnom množstve odštíepili už sulfitovým varením svoj metoxyl.

Krátkym varením s 82% kyselinou sírovou rozrušíme organické látky, pričom sa uvoľní metylalkohol, ktorý sa predestilováva s vodnou parou. Okrem toho uniká SO_2 , CO_2 a CO, ako aj organické kyseliny. Potom destilát zalkalizujeme, varíme a súčasne okysličujeme (pomalým prikvapkávaním 0,5% dusičnanu strieborného) prejdený CO na CO_2 . Nato destilujeme ešte jedenkrát do predlohy obsahujúcej niekoľko ml destilovanej vody. Metylalkohol prechádza teraz ako jediná oxydovateľná organická splodina do predlohy, načo ho v alkalickom roztoku oxydujeme 1% manganistanom. Zo spotreby manganistanu môžeme vypočítať množstvo odštíepeného metylalkoholu. Aby spotreba manganistanu pri použití nášho spôsobu zostala v určitých analytických medziach (t. j. pod 25 ml tekutiny, čo zodpovedá jednej byrete), musíme pôvodný sulfitový výluh zriediť na 1/10.

Pomocou akého činiteľa máme teraz nájsť metylalkohol prepočítať na lignosulfónan vápenatý?

Je pozoruhodné, že rôzni autori, ktorí sa zaoberajú stanovením lignosulfónových kyselín v sulfitových výluhoch, zanedbávajú tento výpočet. Obyčajne sa len stanovuje metoxyl v sulfitových výluhoch klasickou metódou S. Zeisela a M. J. Stritara [3] alebo jej elegantnou obmenou F. Vieböcka a A.

Schwappacha [4]. Udáva sa potom iba stanovený obsah metoxyly [5, 6]. To je celkom správne, pretože za daných okolností jedine hodnota metoxyly je použiteľnou kvantitatívnou charakteristikou lignínu. Pre prax je však dôležité uvedenie percenta lignosulfónových kyselín.

Všeobecne môžeme predpokladať, že obyčajné technické sulfitové výluhy, ak nepochádzajú z krajne mäkkej alebo z krajne tvrdej várky, obsahujú lignosulfónové kyseliny, ktoré sa veľmi nelíšia čo do obsahu metoxyly, hoci ich elementárne zloženie javí značné kolísanie. Obsah metoxyly kolísá medzi 10,1% pri podieloch s najnižšou molekulovou váhou (m. v. 325), až 13,35% pri podieloch s najvyššou molekulovou váhou (m. v. 20 000) [7].

V tabulke, ktorú uvádza N. I. Nikitin [7], z ôsmich frakcií lignosulfónových kyselín prvých šesť (ktoré váhove dosahujú 93,3% všetkého frakciovaného množstva) javí tieto obsahy metoxyly: 12,58, 12,93, 13,29, 13,02, 12,38 a 12,03%. Až nasledujúca frakcia (zodpovedajúca 5% celkového množstva) javí znížený obsah metoxyly 11,50%. Priemerný obsah metoxyly prvých 6 frakcií je teda 12,7% metoxyly.

Podobné údaje pochádzajú z jednej veľmi často citovanej práce môjho učiteľa M. Höniga [8]. M. Hönig a J. Spitzer zahustili sulfitové výluhy na 1/3 obsahu, vyvrážali vápno pridaním vypočítaného množstva kyseliny sírovej a po odfiltrovaní pridali rovnaký obsah kyseliny sírovej (1:1). Vyvrážené lignosulfónové kyseliny naniesli na tehly a nechali ich 6 týždňov sušiť. Potom ich previedli na bárnaté soli. Z ich koncentrovaného vodného roztoku vyvrážali alkoholom 5 frakcií, z ktorých prvé tri približne zodpovedali vzorcu $C_{43}H_{50}O_{18}S_2Ba$ so štyrmi $-OCH_3$ skupinami a 11,2% metoxyly. Príslušná vápenatá soľ by obsahovala 12,4% metoxyly.

P. Klason [9] izoloval lignosulfónan bárnatý vzorca $C_{40}H_{44}O_{17}S_2Ba$ s 11,6% metoxyly. Príslušná vápenatá zlúčenina by obsahovala 12,8% metoxyly.

Ako priemer týchto v literatúre veľmi často uvádzaných hodnôt dostávame 12,65% metoxyly. Musíme teda hodnotu nájdenú pri stanovení odštiepeného

metylalkoholu násobiť $\frac{100}{12,65}$, t. j. 7,9, aby sme dostali množstvo lignosulfónanu vápenatého v skúmanom množstve sulfitového výluhu.

Z uvedeného vidieť, že stanovenie metoxyly v lignosulfónane vápenatom je z chemického hľadiska správnym postupom určenia podielu lignínu v sulfitových výluhoch, pretože jedine aromaticky viazaný metoxyl lignínu odoláva sulfitovej várke. Prepočet z obsahu metoxyly na percento lignosulfónanu vápenatého nie je, pravda, úplne presný. Avšak toto stanovenie čo do rýchlosti i presnosti prevyšuje postup podľa A. M. Partanského a H. K. Bensaona [10].

Tu sa lignosulfónové kyseliny zrážajú 3%-ným β -naftylamínom rozpusteným v 1,2% kyseliny soľnej. Pretože sa kolísajúce percento kyseliny lignosulfónovej vyvráža β -naftylamínom (maximálne asi 80%), musíme pri výpočte násobiť

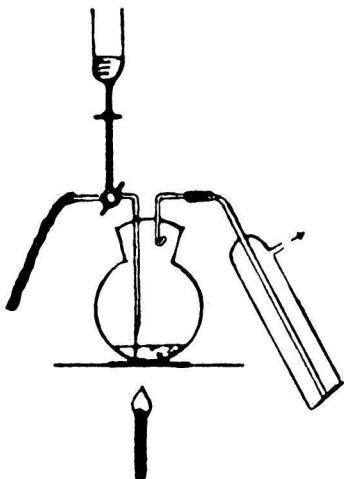
korekčným faktorom. Zrazenina musí pred trojhodinovým sušením stáť ešte 24 hodín. Týmto sa stáva celý proces veľmi zdĺhavým.

Experimentálna časť

Prakticky postupujeme tak, že do odmernej banky o obsahu 200 ml dáme 20 ml technického sulfitového výluhu a destilovanou vodou doplníme po značku. Ako sme sa už zmienili, spotreba manganistanu by bola príliš vysoká (vyššia ako obsah 25 ml byrety), keby sme sulfitový výluh nezriedili. 5 ml tohto zriedeného sulfitového výluhu púšťame potom z mikrobyrety do destilačnej banky o obsahu 250 ml a odparujeme na vodnom kúpeli do sucha.

Odparovanie zriedeného sulfitového výluhu je dosť zdĺhavou operáciou, ktorá trvá približne 25 minút. Avšak použitie pieskového kúpeľa sa neosvedčilo, pretože pri zahrievaní nastáva nekontrolovateľný termický rozklad zvyšku, čo vedie k chybným výsledkom. Odparovanie môžeme urýchliť vháňaním rýchleho prúdu vzduchu alebo dusíka. Pri takýchto pokusoch sa doba odparovania sulfitového výluhu zmenšila na 5 minút.

Destilačnú banku potom nástavcom spojíme s dlhým strmo klesajúcim chladičom, ktorého chladiaca rúrka má vnútorný priemer iba 4 mm, čo podstatne zľahčuje chladenie a vyplachovanie. Destilačná banka je ďalej trojcestným kohútikom spojená s malou zásobnou nádobkou, ako vidieť na obr. 1. Do tejto nádobky sa dá 10 ml vody. Podľa postavenia kohútika môžeme destilačnú banku spojiť s vonkajším vzduchom alebo so zásobnou nádobkou. Zo zásobnej nádobky odteká voda rúrkou, ktorá je na konci vytiahnutá v kapiláru o vnútornom



Obr. 1.

priemere 0,5 mm. Na dolnom konci chladiča je uzatvárací kohútik a predloha (o obsahu 100 ml) so zábrusom, do ktorej sa na začiatku destilácie dáva 5 ml vody.

K sušine sulfitového výluhu dávame 10 ml 82% kyseliny sírovej a varíme 1 minútu. Nastáva rozrušenie organickej látky a uvoľňuje sa metylalkohol. Nato odstavíme kahan a pri opatrnom pozorovaní predlohy (kde za prípadného počiatočného stúpania tekutiny do chladiča musíme kohútik zatvoriť) necháme schladieť destilačnú banku na vzduchu asi 3 minúty a príslušným postavením trojcestného kohútika umožníme vsatie vody do destilačnej banky. Kapilára bráni príliš rýchlemu prúdeniu a prudkej reakcii vody s horúcou

kyselinou. Po vsatí spomínaných 10 ml vody otočíme trojcestný kohútik tak, že destilačná banka je znova spojená so vzduchom, a destilujeme tak dlho, až sa v banke prejaví Leidenfrostov zjav, čo trvá 10—15 minút. (Pri Leidenfrostovom zjave sa rýchlo polybujú malé guľôčky tekutiny nad pokojným povrchom kvapaliny.)

Po skončení destilácie chladič vypierame niekoľkými ml destilovanej vody. Do destilátu pridáme 10 granúl NaOH a 1 kvapku vodného roztoku metyloranže. Na zmene jeho farby do žltá poznáme, že tekutina je dosť alkalická. Potom spojíme predlohu so zvislým chladičom, ktorý je prichystaný iba pre tento účel.¹

Zahrievame a keď tekutina začne vriť, priebehom celej várky vpúšťame po kvapkách zo zhora nasadeného lievika s kohútikom 10 ml 0,5% roztoku dusičnanu strieborného. Aby sa dosiahlo pravidelné prikvapkávanie roztoku, odporúča sa, aby koniec stopky lievika bol zatavený až na priemer 1 mm. Potom banku, ktorú necháme spojenú s chladičom, schladíme tým, že ju postavíme do nádoby so studenou vodou.

Schladený obsah predlohy kvantitatívne prelejeme do destilačnej banky, ktorú trojcestným kohútikom spojíme opäť s vonkajším vzduchom. Do predlohy pridáme znovu 5 ml destilovanej vody, načo z destilačnej banky oddestilujeme najmenej 4/5 kvapaliny, pričom prechádza len metylalkohol. Destilát kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku a dobre pretrepávame.

Tento roztok vlejeme z odmernej banky do byrety, odkiaľ vpúšťame presne 50,0 ml do titračnej banky. Tu sa potom metylalkohol zisťuje podľa nášho predtým publikovaného predpisu [11].

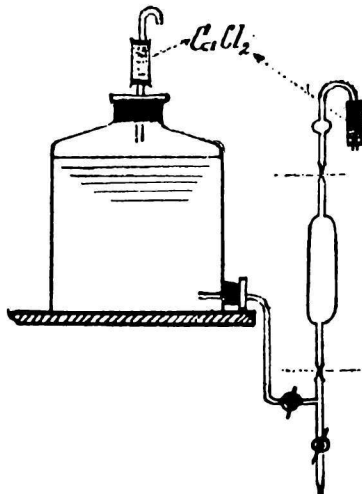
Aby sme čitateľovi ušetrili obťažné vyhľadávanie dát a umožnili mu vykonať skúšku za použitia údajov z tejto publikácie, opakujeme tu čistou pokusnú metodiku bez teoretických úvah. Chceme tu ďalej výslovne zdôrazniť, že všetky analytické roztoky treba pripraviť vo väčších zásobách dlhšiu dobu (najmenej 24 hodín) pred použitím. Pred každým radom pokusov treba opatrne vykonať slepý pokus, čo trvá niekoľko minút.

Titraciu robíme iným spôsobom ako doteraz. Pretože totiž na *okysličenie metylalkoholu* používame manganistan asi 6-krát koncentrovanejší ako na spätnú titraciu nadbytku pridanej kyseliny šťaveľovej, môže už nepatrná odchýlka pri pridávaní tohto silného manganistanu alebo kyseliny šťaveľovej vyvolať veľmi značné výkyvy titračných výsledkov, ktoré bez všetkého môžu dosahovať až 2 ml N/20 manganistanu, ak sa nepracuje veľmi pozorne. Ani presné byrety sa tu neosvedčili.

¹ Toto opatrenie robíme preto, aby sa prípadne nespojila destilačná banka (pri trojminútovej oxydácii jej obsahu manganistanom) s týmto chladičom. Chladič totiž často ešte obsahuje zvyšky Ag₂O, ktoré, ako sme zistili, reagujú s manganistanom, zvýšia teda spotrebu manganistanu a môžu byť priamou príčinou chybných výsledkov.

Záleží nám prirodzene na tom, aby sme presné, dobre reprodukovateľné výsledky dosiahli aj pri rýchlej práci (rad pokusov). Aby sme sa v budúcnosti vyvarovali titračných výkyvov, rozhodli sme sa pridávať 1% manganistan (A) a 2% kyselinu šťaveľovú (B)² zvláštnymi pipetami.³

Asi dvojlitrová tubusová fľaša je hore spojená s okolitým vzduchom cez rúrku naplnenú CaCl_2 . Cez dolný tubus prebieha dvakrát do pravého uhla zohnutá hrubostenná sklenená trubica, ktorá končí kohútikom. Otvorením kohútika sa naplní pripojená pipeta, ktorá aj na hornom konci má styk s vonkajším vzduchom cez rúrku s CaCl_2 .



Obr. 2.

Trubica pipety je pod a nad nádržkou na tekutinu vo vnútri zúžená na 1—2 mm a opatrená značkou. Toto umožňuje obzvlášť presné odčítanie tekutiny. Vonkajší priemer sklenej rúrky musí však všade byť rovnaký kvôli mechanickej pevnosti. Dolný koniec pipety prebieha cez kohútik a končí krátkou kapilárou o priemere $\frac{1}{4}$ mm. Všetko toto zariadenie umožňuje čo najpresnejšie dózovať ako manganistan, tak kyselinu šťaveľovú. Nakoniec musí ešte súhlasiť aj trvanie odtoku tekutín pri slepom i pri pravom pokuse. Aby sme predišli veľkému mechanickejmu zaťaženiu miesta spojenia trubice s pipetou, dá sa medzi oboje sklenené rúrky (na mieste označenom bodkami) spojovací článok z korku, ktorý sa na oboch stranách prilepí roztokom plexiskla (v chloroforme).

Do 50 ml destilátu v titračnej banke pridáme obsah jednej pipety 1% manganistanu (A) a 10 granúl ml roztoku NaOH (E) z byrety. Potom necháme presne 3 minúty vriť pod spätným chladičom a ihneď pridáme obsah jednej pipety kyseliny šťaveľovej (B) a 10 ml 50% kyseliny sírovej (C) z byrety.

Bezfarebnú čiru tekutinu teraz stitrujeme $\text{N}/20$ KMnO_4 (D)⁴ až do začiatku sčervenenia.

Pri slepom pokuse namiesto metylalkoholického destilátu používame 50,0 ml destilovanej vody. Pri výpočte sa odpočítavajú ml $\text{N}/20$ manganistanu spotrebovaného na slepý pokus od spotreby manganistanu na bežný pokus. Pri vyhodnotení našich pokusov musíme brať do úvahy, že sme

a) zriedili pôvodný sulfitový výluh na 1/10,

b) použili iba polovicu destilátu na titráciu.

Pretože sme pri stanovení vychádzali z 5 ml sulfitového výluhu zriedeného 1:10, musíme dosiahnuté hodnoty metylalkoholu násobiť 400, ak chceme výsledok prepočítat na metylalkohol viazaný v 100 ml sulfitového výluhu.

² (A) ... 9,75 g KMnO_4 doplníme destilovanou vodou po značku na 1000 ml.

(B) ... 20,0 g $(\text{COOH})_2$ doplníme destilovanou vodou po značku na 1000 ml.

³ O zmenu analytickej metodiky sa obzvlášť zaslúžili s. doc. B. Bogaturov a s. Z. Šisler (Výskumná stanica DVÚ v Košiciach), ktorí vykonali veľký rad presných pokusov.

⁴ (C) ... 525 g konc. H_2SO_4 doplníme destilovanou vodou na 1000 ml.

(D) ... 1,58 g KMnO_4 doplníme destilovanou vodou na 1000 ml.

(E) ... 150 g NaOH doplníme destilovanou vodou na 1000 ml.

Pre výpočet lignosulfónanu vápenatého v 100 ml pôvodného sulfitového výluhu musíme hodnotu metylalkoholu násobiť $400 \times 7,9 = 3160$. To znamená, že každá chyba sa zväčšuje 3160-krát. Z príkladu výpočtu vidíme, že ani odchýlka 0,1 ml $N/20$ $KMnO_4$, ktorá by sa pri presnosti metódy nemala vyskytnúť, prakticky neškodí.

Príklad výpočtu:

na 2,5 ml sulfitového výluhu (1:10) sa spotrebovalo 13,2 ml $N/20$ $KMnO_4$
na slepý pokus sa spotrebovalo 8,5 ml $N/20$ $KMnO_4$
na 2,5 ml sulfitového výluhu (1:10) sa teda spotrebovalo 4,7 ml $N/20$ $KMnO_4$
1 ml $N/20$ $KMnO_4$ zodpovedá 0,267 mg CH_3OH
naša vzorka teda obsahovala $4,7 \times 0,267$ mg $CH_3OH = 1,25$ mg CH_3OH

Podľa uvedeného obsahuje teda 100 ml pôvodného nezriedeného sulfitového výluhu $400 \times 1,25$ mg $CH_3OH = 0,5$ g metylalkoholu. To zodpovedá $3160 \times 1,25$ mg = 3,95 g lignosulfónanu vápenatého.

Predstavme si, že by sa na 2,5 ml sulfitového výluhu spotrebovalo namiesto uvedených 13,2 ml $N/20$ $KMnO_4$ o 0,1 ml viac, teda 13,3 ml $N/20$ $KMnO_4$. Obsah metylalkoholu vo vzorke by potom bol $4,8 \times 0,267$ mg $CH_3OH = 1,28$ mg CH_3OH , čo zodpovedá 4,04 g lignosulfónanu vápenatého v 100 ml sulfitového výluhu. Rozdiel 0,09 g lignosulfónanu vápenatého môžeme prakticky zanedbať.

Nakoniec sme zostavili niekoľko výsledkov našich pokusov prehľadne do tabuľky. Pri týchto pokusoch sme vychádzali vždy s 5 ml sulfitového výluhu zriedeného 1:10.

Obsah lignosulfónanu vápenatého v sulfitových výluhoch

č.	druh výluhu	Spotrebované ml $N/20$ $KMnO_4$		2,5 ml zriedene- ného výluhu 1:10 obsahuje mg CH_3OH	100 ml pôvodného výluhu obsahuje	
		bežný pokus	slepý pokus		g CH_3OH	g ligno- sulfónanu vápenatého
1	„A“ tvrdý	13,2	8,3	1,31	0,52	4,14
2	„A“ tvrdý	13,3	8,3	1,33	0,53	4,20
3	„A“ tvrdý	13,2	8,3	1,31	0,52	4,14
4	„B“ mäkký	15,2	7,1	2,16	0,86	6,83
5	„B“ mäkký	15,2	7,1	2,16	0,86	6,83
6	„B“ mäkký	15,3	7,1	2,22	0,89	7,02
7	„C“ mäkký	16,2	7,1	2,43	0,97	7,68
8	„C“ mäkký	16,3	7,1	2,46	0,98	7,77
9	„D“ mäkký	15,6	6,7	2,38	0,95	7,52
10	„D“ mäkký	15,5	6,7	2,35	0,94	7,43
11	„D“ mäkký	15,5	6,7	2,35	0,94	7,43
12	„D“ mäkký	15,6	6,7	2,38	0,95	7,52
13	„D“ mäkký	15,8	6,9	2,38	0,95	7,52
14	„D“ mäkký	15,8	6,9	2,38	0,95	7,52

Сúhrn

Úlohou uvádzanej metódy je zisťovať použiteľnosť sulfitového výluhu na technické spracovanie, napr. výrobu vanilínu. Toto použitie sulfitového výluhu nevyhnutne súvisí s obsahom lignosulfónových kyselín.

Náš spôsob naväzuje na predtým publikovaný postup kvantitatívneho stanovenia metylalkoholu v zlúčeninách obsahujúcich metoxylovú skupinu. Vychádza sa z určenia metylalkoholu a zisťuje sa množstvo lignosulfónanu vápenatého násobením koeficientom 7,9. Tento koeficient zodpovedá priemernému pomeru medzi obsahom $-\text{OCH}_3$ a celkovým množstvom lignosulfónanu vápenatého v sulfitových výluhoch.

Pri vlastnom stanovení sa zrieduje sulfitový výluh na 10-násobok pôvodného obsahu a z tohto zriedeného roztoku sa 5 ml odparí na vrúcom vodnom kúpeli. Organické látky v sušine rozrušíme 1-minútovým varením s 82% kyselinou sírovou. Pri nasledujúcej destilácii prejde do predlohy okrem SO_2 , organických kyselín, CO_2 a CO aj *metylalkohol*. Destilát potom zalkalizujeme a za varu pod spätným chladičom okysličujeme prikvapávaním 0,5% roztoku dusičnanu strieborného tak, že iba metylalkohol ostáva nezmenený. Metylalkohol potom oddestilujeme a zoxidyujeme ho v alkalickom roztoku manganistanom. Súčasne robíme slepý pokus. Množstvo odštiepeného metylalkoholu vypočítame zo spotreby manganistanu, ktorá potom umožňuje zistiť množstvo lignosulfónanu vápenatého.

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ В СУЛЬФИТОВЫХ ЩЕЛОКАХ

КАРОЛ КЮРШНЕР

Словацкая Академия Наук, Основное исследование дерева в Братислава

Выводы

Задачей предложенного метода является изыскание возможности употребления сульфитных щелоков для выработки ванилина. Это употребление сульфитовых щелоков неизбежно находится в зависимости на содержании лигносульфоновых кислот.

Наш способ исходит из способа количественного определения метилового спирта, в соединениях содержащих метоксильную группу, который был опубликован раньше. Исходит из определения метилового спирта и высчитывается количество лигносульфонана кальция умножением коэффициентом 7,9. Этот коэффициент отвечает отношению среднего содержания $-\text{OCH}_3$ к общему количеству лигносульфонана кальция в сульфитных щелоках.

При самом определении разводится сульфитовый щелок на 10-кратное количество первоначального объема и из этого разведенного раствора отпаривается 5 мл. на водяной бане. Органические вещества в сухом остатке разрушаются 1-минутным поварением с 82% серной кислотой. При следующей дистилляции переходит в приемник кроме SO_2 , органических кислот, CO_2 , CO , также и метиловый спирт. Дестиллят в колбе с обратным холодильником по задаче щелочи окис-

ляется прикапыванием 0,5 % азотнокислого серебра так, чтобы метиловый спирт остался без изменения. Метиловый спирт потом дистиллируется и окисляется в щелочной среде марганцовокислым калием. Одновременно проводится слепой опыт. Количество отщепившегося метилового спирта высчитывается на основании количества марганцово-кислого калия, которое потом позволяет найти количество лигносульфоната кальция.

Поступило в редакцию 5 мая 1954.

ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER LIGNINSULFONSÄUREN IN SULFITABLAUGEN

KAROL KÜRSCHNER

*Slowakische Akademie der Wissenschaften, Grundlagenforschung des Holzes,
in Bratislava*

Zusammenfassung

Diese Methode verfolgt hauptsächlich den Zweck, die Eignung von Sulfitablaugen zur technischen Verarbeitung, z. B. zur Herstellung von Vanillin, an Hand des Gehalts von Ligninsulfonsäuren zu prüfen.

Das vorliegende Verfahren schliesst sich unserer früher veröffentlichten Arbeitsweise zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols in methoxyhaltigen Verbindungen an. Vom festgestellten Methylalkohol ausgehend, wird die Menge an ligninsulfonsaurem Ca ermittelt, indem man mit einem Koeffizienten von 7,9 multipliziert. Dieser Koeffizient entspricht dem durchschnittlichen Verhältnis zwischen dem OCH_3 — Gehalt von Sulfitablaugen und der Gesamtmenge an Kalziumlignosulfonat darin.

Praktisch wird Sulfitablauge auf das 10-fache ihres Volumens verdünnt. 5 ml davon werden auf dem kochenden Wasserbad zur Trockenheit eingedampft. Durch 1 min. langes Kochen mit 82 % iger Schwefelsäure wird die organische Substanz des Trockenrückstands zerstört. Bei der anschliessenden Destillation geht neben SO_2 , organischen Säuren, CO_2 und CO , *Methylalkohol* in die Vorlage über. Das Destillat wird alkalisch gemacht und hierauf kochend unter dem Rückflusskühler durch tropfenweisen Zusatz von 0,5 % igem Silbernitrat oxydiert, sodass nur der Methylalkohol unverändert bleibt. Es wird anschliessend abdestilliert und in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydiert. Parallel dazu verläuft ein Blindversuch. Aus dem Permanganatverbrauch lässt sich die Menge an abgespaltenem Methylalkohol berechnen und daraus (nach dem oben Gesagten) die Menge an Ca-lignosulfonat ermitteln.

LITERATÚRA

1. Súborná práca o najnovších spôsoboch výroby vanilínu vyšla v časopise Nemeckej akadémie vied „Faserforschung und Textiltechnik“ 5, 527—541 (1954).
2. Kürschner K., Schweizpacherová T., Chem. zvesti 7, 475, 489 (1953).
3. Zeisel S., Stritar M. J., Ber. 35, 1252 (1902).
4. Vieböck F., Schwappach A., Ber. 63, 2818 (1930).
5. Porovnaj napr. Vogel H., *Die Sulfitzellstoffablaugen*, Basel 1948, 70—73.
6. Sieber R., *Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff und Papierfabrikation*, Berlin 1943 (neuvádza vôbec určenie lignínu v sulfitových výluhoch).
7. Porovnaj Nikitin N. I., *Chimija drevesiny*, Moskva—Leningrad 1951, 501, 502.

8. Porovnaj Hömig M. a Spitzer J., Monatsh. 39, 1 (1917).
9. Klason P., *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammenfassung des Fichtenholzes*, Berlin 1910, 12.
10. Partansky A. M., Benson H. K., Paper Trade J. 102, č. 7, 29 (1936).
11. Porovnaj Kürschner K., Schweizpacherová T., Chem. zvesti 7, 475 (1953).

Došlo do redakcie dňa 5. V. 1954

JAKOST A ZPRACOVÁNÍ CUKROVKY*

M. DRACHOVSKÁ, K. ŠANDERA

Fakulta potravinářské technologie v Praze

Základní úkoly cukrovarnictví jsou vázány přímo na výnos a zejména na jakost cukrovky. Ať hovoříme o mechanisaci obdělávacích nebo sklizňových prací, o mechanisaci dopravy a ukládání cukrovky, o vlastních ukládkách, o délce kampaně nebo o technologických problémech, setkáváme se vždy s velkou neznámou: s jakostí cukrovky. Ve skutečnosti by to vlastně měl být soubor známých položek, jde však většinou o faktory tolik ovlivněné se nemem, agrotechnikou, půdou, počasím, chorobami, škůdci, plevelem a mnohými jinými činiteli, že zůstává — k velké škodě průmyslu a hospodářství — opravdovou neznámou. Představíme-li si jen, co znamená základní problém délky kampaně, vázaný na otázky investic, údržby, na počet cukrovarů, na vývoj nového cukrovarského zařízení, vidíme, že úkoly stabilisace a příznivého vývoje jakosti cukrovky patří k prvním úkolům v řepařsko-cukrovarnickém oboru. Doc. G. Pilipec (Seľskoje chozjaistvo z 24. 5. 1954) ukázal na rozhodující význam mechanisace polních prací a na nutnost přizpůsobit tomu cukrovku, neboť — podle něj — jedině tak získáme co možná stejnoměrné kořeny co do tvaru a velikosti. Je příznačné, že tento pracovník prováděl rozsáhlé pokusy s cukrovkou ve sponu 44,5 × 44,5 cm, takže dostal na 1 ha pouze 41 000 rostlin. Tyto pokusy konal v době, kdy bylo často i v Sovětském svazu propagováno zvýšení počtu jedinců po ha na 110—130 000. G. Pilipec ukázal, že při uvedeném sponu lze dosáhnout z ha 310 q bulev a 58,2 q digesčního cukru, protože jedná cukrovka váží 756 g proti 351 g ze srovnávacího pole. Znamená tato práce podle něj podstatné snížení počtu pracovních sil k jednocení i při sklizni, cukrovka je stejnoměrně vyvinutá, má ve srovnání s vahou podstatně menší povrch, lépe se dopravuje, lépe ukládá a vykazuje při uložení nižší ztráty. Stejnoměrnost kořene znamená snadnější přirozené větrání, lepší

* Přednesené na srazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.