

PRODUKTY ODBUDOWY CHLOROWANEJ NIEBIELONEJ MASY CELULOZOWEJ SIARCZYNOWEJ W ŁUGU POALKALIZACYJNYM Z USZLACHETNIANIA NA GORĄCO

F. KOZMAL, J. HOSTOMSKI i M. KOŚIK

Katedra Chemicznej Technologii Drewna i Włókien Sztucznych
Słowackiej Wyższej Szkoły Technicznej, Bratysława, ČSRS

Uszlachetnianie masy celulozowej siarczynowej wprowadzono do przemysłu ČSRS, przy współudziale jednego z nas (F. K.), już w roku 1936 i od tego czasu nieprzerwanie do dzisiaj stosuje się je z powodzeniem, ponieważ uszlachetniona masa celulozowa znajduje różne specjalne zastosowania. Powodowana przez odbudowę strata masy celulozowej, dochodząca do 30%, była przyczyną podjęcia przez nas badań nad procesem odbudowy (1) węglowodanowych składników masy i wykorzystaniem produktów degradacji. W sprawie schlorowanej ligniny, która znajduje się jako pozostałość po pierwszym stopniu bielenia, tj. po działaniu wody chlorowej, mamy jasny obraz od czasu gdy poglądy L. Rysa (2) zostały potwierdzone przez nowsze badania (3). W badanych przez nas ługach poalkalizacyjnych schlorowana lignina znajduje się rzeczywiście w małych ilościach w stosunku do produktów odbudowy węglowodanowej części masy celulozowej i dlatego pominęliśmy ją w naszych rozważaniach.

Produkty odbudowy cukrów, powstające w wyniku działania alkaliów, były w ostatnim czasie badane z dużym zainteresowaniem (4), przy czym okazały się słuszne starsze poglądy Nefa (5). Odbudowie wielocukrów, głównie celulozy i hemiceluloz, poświęcono wiele uwagi zwłaszcza w związku z alkalicznym roztwarzaniem drewna (6) i procesami zachodzącymi podczas otrzymywania włókien wiskozowych (7).

Kenner (8) opracował teorię odszczepiania (peeling), według której odbudowa następuje przy redukującej grupie końcowej łańcucha celulozowego i grupa ta odłącza się przy równoczesnej przemianie do kwasu D-glikoizosacharynowego. Na końcu łańcucha tworzy się nowa grupa redukująca i proces zachodzi ponownie tak, że możemy go porównać do odrywania dalszej warstwy cebuli. Koniec reakcji odbudowy następuje dopiero wówczas, gdy w miejscu grupy zawierającej karbonyl utworzy

się reszta kwasu D-glikometasacharynowego. Według Samuelsona (9), reakcja hamująca może następować przez tworzenie się grupy karboksylowej, a więc reszty kwasu aldonowego, gdy suma istniejących grup karbonylowych i karboksylowych w stosunku do przeciętnego stopnia polimeryzacji przed i po traktowaniu alkalią zbliża się do 1.

Większość badań przeprowadzono z hydrolitycznie degradowaną bawełną lub celulozą z włókien sztucznych, zwaną R-hydrocelulozą.

Oprócz pewnej hipotezy, zawartej we wstępie pracy Samuelsona o analitycznym rozdzielaniu sztucznie przygotowanych mieszanin kwasu sacharynowego za pomocą kolumny chromatograficznej, nie znaleźliśmy żadnej pracy na temat zawartości kwasów sacharynowych i podstawienia celulozy w ługu poalkalizacyjnym z uszlachetniania na gorąco masy celulozowej w warunkach laboratoryjnych lub fabrycznych. Znajomość produktów odbudowy celulozy w tym ługu poalkalizacyjnym mogłaby przyczynić się do rozwiązania problemu, czy koniec odbudowy, a więc reakcja hamująca lub stabilizująca, zachodzi przez tworzenie się reszty kwasu metasacharynowego, jak to podał obok innych hipotez, Meller w rozdziale VIB swojej obszernej pracy nad chemizmem alkalicznej odbudowy celulozy i utlenionej celulozy (4). Następnie, mogłoby być wyjaśnione uszlachetnianie przez różnicę pomiędzy szybkościami reakcji odbudowy i reakcji hamującej (7), względnie przez różnicę szybkości odbudowy cząsteczek o dłuższych i krótszych łańcuchach (9).

Na podstawie pomyślnych wyników, które uzyskał jeden z nas (F. K.) z wyższym stężeniem masy celulozowej podczas uszlachetniania na gorąco, wybraliśmy w naszej wcześniejszej pracy nad wpływem buforowanych alkaliów (1), również przy sporządzaniu ługów poalkalizacyjnych z uszlachetniania w skali laboratoryjnej, względnie wysokie stężenie, wynoszące 20%. Ten sposób postępowania uważamy za pełen perspektyw, ponieważ w przyszłości będą rozwijane, widoczne już teraz dla faworyzowanego procesu ciągłego, urządzenia do napełniania zbiorników ciśnieniowych, jak np. podwójna hiperboloidalna pompa prof. Škrabaka z Wydziału Budowy Maszyn Słowackiej Wyższej Szkoły Technicznej w Bratysławie (Patent cs. nr 101.592, 1961).

Dalszym czynnikiem pobudzającym do zbadania zawartości kwasów sacharynowych w ługu poalkalizacyjnym z uszlachetniania na gorąco była perspektywa przerobu wód odciekowych z mycia alkalicznego chlorowanej lub traktowanej innymi środkami utleniającymi masy półchemicznej, poddawanej procesowi bielenia. W tym procesie traci się wielką część składników węglowodanowych, w przeliczeniu na przerabiane drewno, ze stratą masy półchemicznej. Wysoka zawartość tych traconych związków w wodach myjących zmusza i tak do ich przerobu już z punktu widzenia czystości wód odciekowych. Zagęszczone wody odciekowe byłyby

podobne do ługu poalkalicznego z uszlachetniania ze względu na zawarte w nich substancje i wykorzystanie.

W naszych badaniach podjęliśmy uszlachetnianie na gorąco chlorowanej niebielonej masy celulozowej, półproduktu przemysłu celulozowo-wiskozowego, w 4 autoklawach, które wspólnie zostały umieszczone w łaźni olejowej o założonej temperaturze i tam były utrzymywane w ruchu obrotowym. Badano ługi odciekowe, które były rozcieńczone przez wymywanie uszlachetnionej masy celulozowej.

Oprócz oznaczania zawartości substancji nieorganicznych, zastosowano do określania kwasów sacharynowych różne techniki chromatograficzne. Równocześnie przeprowadzono próby działania wrzącego 8 n ługu sodowego, stosując sposób pracy według Nefa (5). Ługi pozostałe po działaniu na cukry proste i celulozę w warunkach podanych przez Nefa służyły jako wzorzec, bądź też używano ich do celów porównawczych przy chromatograficznym rozdzielaniu kwasów sacharynowych z ługów poalkalizacyjnych, prowadzonym na drodze zstępującej ruchomej fazy. Ponadto obserwowano widma UV ługów poalkalizacyjnych z uszlachetniania i porównywano je z odpowiednimi widmami wyżej wspomnianych ługów według Nefa.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Uszlachetnianie chlorowanej, niebielonej, miękkiej masy celulozowej o liczbie chlorowej według Künga 0,35, zawartości alfa-celulozy 90,3%, zawartości pentozanów 3,6%, przeciętnym stopniu polimeryzacji 1.020, przeprowadzono, jak we wcześniejszej pracy (1), w temperaturze 150° w ciągu 40 min, przy stężeniu 20% i stosunku alkaliów, który wahał się w granicach 1—6 części na 100 części b. s. masy celulozowej. Do doświadczeń użyto po 100 g b. s. masy w każdym z 4 autoklawów z kwasoodpornej stali o pojemności 950 mln, posiadających zamknięcia krzyżowe. Po szybkim ochłodzeniu, przemywano masę tak, że ług odciekowy był rozcieńczany wodą przemywającą. Przy dalszym rozcieńczaniu części ługu odciekowego wytrącała się frakcja wielocukrów, która przy odwirowywaniu stawała się bardziej zwarta i była odfiltrowywana przy użyciu ziemi okrzemkowej. Również po zakwaszeniu kwasem octowym wytrącała się mała ilość tej substancji (poniżej 0,2% w przeliczeniu na początkową masę celulozową), która dawała się filtrować. Ze wzrostem temperatury uszlachetniania zwiększała się ilość osadu polisacharydowego. Dawał on — chromatograficznie, po hydrolizie za pomocą 2,5-procentowego kwasu siarkowego, glikozę, mannozę i ksylozę, przy silniejszej hydrolizie kwasem solnym — także małe ilości galaktozy. Osad ten tworzy się również podczas dekatyzacji w kolumnie wymiennikowej, zanieczyszcza ją i powoduje trudności przy jej regeneracji.

Udało się nam sporządzić według przepisu Nefa (5) ze zdekationizowanego, zagęszczonego pod zmniejszonym ciśnieniem, ługu odciekowego krystaliczną mieszaninę fenylohydrazyny kwasu sacharynowego, jednakże jeszcze nie podjęliśmy chromatograficznego jej rozdzielania. Technika stosowana przez Greena (6, 11) — rozdzielanie poprzez anilid kwasu z wykrywaniem w promieniowaniu UV jest zupełnie nieodpowiednia dla ilościowej oceny chromatogramu. Prey (12) zajmował się głównie kwasem mlekowym w ługu powarzelnym z gotowania siarczanowego. Samuelson (9) zarzucił, z powodu długiego czasu wykonania, opracowaną przez swoich współpracowników metodę (10), która polega na wymywaniu kompleksu boranu kwasów sacharynowych na słabo alkalicznym wymienniaczu.

Ponieważ nie byliśmy w stanie wystarać się o wzorce kwasów sacharynowych lub je przygotować na drodze skomplikowanego postępowania podanego przez Nefa (5), sporządziliśmy mieszaninę kwasów sacharynowych z monozy przez działanie 8 n ługu sodowego w temperaturze wrzenia. Wartość R_F większości kwasów sacharynowych tej mieszaniny określił Green (11) i odpowiednie kwasy sacharynowe zidentyfikował chromatograficznie. Było więc konieczne jedynie dobranie właściwych — dla optymalnego tworzenia plam — ilości odpowiedniego ługu odciekowego lub roztworu zdegradowanej monozy i porównanie wartości R_F i R_L , ostatniej w przeliczeniu na kwas mlekowy, który jest obecny we wszystkich prawie warunkach.

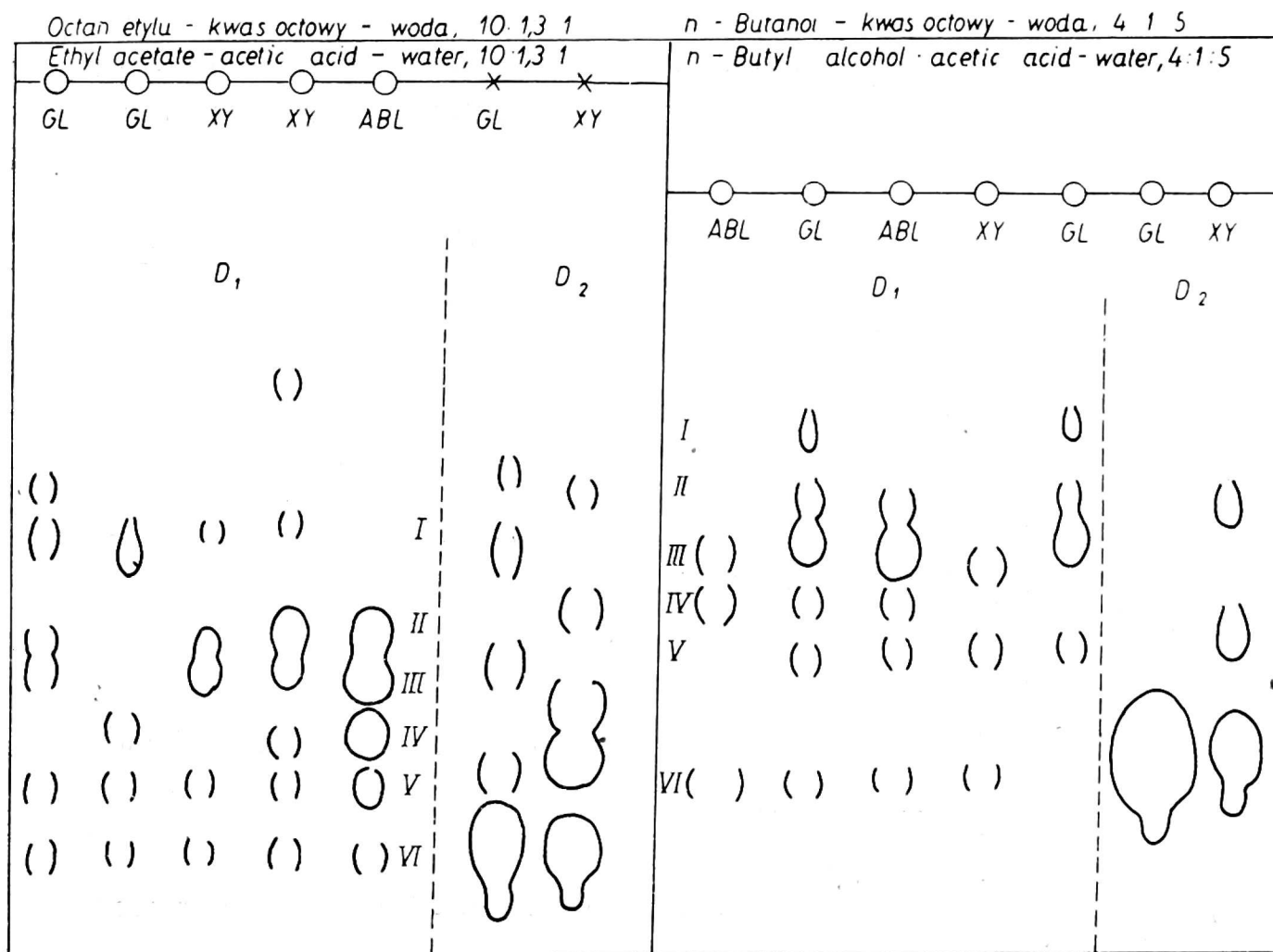
Poznanie przynależności plamek do kwasów sacharynowych udaje się także przy zastosowaniu innych technik chromatograficznych, w których wyborze i przebadaniu napotkaliśmy dość wiele trudności. Dotychczasowe techniki chromatograficzne były nieprzydatne do oceny ilościowej. Dlatego szukaliśmy innych technik, mając przy tym na uwadze znajomość faktu, że ze zmianą techniki mogłaby się zmienić także wartość R_F , a nawet kolejność plamek.

Aby uzyskać lepsze rozdzielanie i uniknąć rozszerzania się plamek przez dyfuzję zastosowaliśmy papiery impregnowane glinianem sodowym (14) lub parafiną. W przypadku użycia parafiny zastosowaliśmy technikę odwróconych faz, co daje lepsze wyniki.

Wykrywanie za pomocą kwasowo-zasadowego roztworu natryskującego, trzeba przeprowadzać w pomieszczeniu całkowicie wolnym od oparów kwasowych. Jest ono nieodpowiednie dla ilościowej oceny, lecz daje się zastosować z korzyścią do sprawdzania.

Zastosowanie roztworu natryskującego do wykrywania $\alpha\beta$ -dioli (15), z użyciem kwasu nadjodowego i benzydyny w mieszaninie metanolu i acetonu oraz z małym dodatkiem kwasu solnego, prowadzi do trwałego i równomiernego wybarwienia chromatogramów tak, że była możliwa ich ilościowa ocena z pomocą różnych aparatów do pomiaru przepuszczalności światła.

Rys. 1 przedstawia dwa, obok siebie zestawione, chromatogramy, na których zostały naniesione równoległe wywoływane roztwory z odbudowy glikozy i ksylozy przy użyciu wrzącego 8 n ługu sodowego po dekarbonizacji oraz ług po uszlachetnianiu masy celulozowej na gorąco. Chromatogram odtworzony po lewej stronie otrzymano przy użyciu roztworu rozwijającego: octan etylu — kwas octowy — woda w stosunku 10 : 1,3 : 1,



Rys. 1. Dwa chromatogramy, otrzymane na bibule Whatman'a nr 1 z dwoma różnymi roztworami rozwijającymi, następnie przecięte wzdłuż przerywanej pionowej linii prostej. Część D_1 z roztworem natryskującym, zawierającym KJO_4 , benzydynam i HCl w mieszaninie metanolu z acetonem. Część D_2 — z roztworem wywołującym, zawierającym błękit bromofenolowy, w celu sprawdzenia położenia plamki kwasu mlekowego. Rozdzielane mieszaniny: *Gl*, *Xy* — produkty odbudowy glikozy względnie ksylozy, powstałe pod wpływem działania wrzącego 8 n ługu sodowego, *Abl* — ług poalkalizacyjny z uszlachetniania na gorąco chlorowanej, niebielonej masy celulozowej siarczynowej

Fig. 1. Two chromatograms on Whatman Paper no 1 with two different developing solutions, cut along the broken vertical line. Part D_1 — with sprinkling solution containing periodate, benzidine and muriatic acid in a mixture of methanol and acetone. Part D_2 — with developing solution, containing bromophenol blue to check the position of lactic acid stain. Mixtures to be separated: *Gl*, *Xy* — products of glucose or xylose decomposition, formed under the action of boiling 8 n sodium hydroxide solution; *Abl* — waste liquor from chlorinated unbleached sulphite pulp

który zastosowali Richards i Sephton (13). Każdy chromatogram rozcięto następnie w kierunku biegu, jak to zaznaczono przerywaną linią na rys. 1. Każdą część traktowano dwoma różnymi roztworami wywołującymi.

Większą część chromatogramu natryskano roztworem nadjodanu i benzydyny z małą ilością kwasu solnego w mieszaninie metanolo-acetonowej. Drugą część potraktowano kwasowo-zasadowym roztworem wykrywającym z błękitem bromofenolowym. Służyła ona do sprawdzenia plamki kwasu mlekowego na głównej części chromatogramu.

Odtworzony po prawej stronie chromatogram otrzymano stosując roztwór rozwijający według Petrigiego — n-butanol, kwas octowy, woda, w stosunku 4 : 1 : 5 (15). Chromatogram podzielono w ten sam sposób

Przynależność wartości R_L

Tabela 1

Oznaczenie plamek na chromatogramie	R_L			Przypuszczalny kwas względnie lakton kwasu
	Odbudowa glikozy	Odbudowa ksylozy	Ług poalkalizacyjny z uszlachetn. na gorąco	
I	0,43	0,41	—	znaleziony przez Richardsa i Sephtona, lecz niezidentyfikowany lakton kwasu
	0,45	—	—	
II	0,53	—	0,53	lakton kwasu β -d-glikometasacharynowego
	0,53	—	0,56	
III	0,60	—	0,59	lakton kwasu α , β -D-glikoizosacharynowego
	0,60	0,64	0,62	
IV	—	0,74	0,74	kwas glikolowy
	0,71	—	0,71	
V	0,84	0,85	0,83	lakton kwasu C_5 -metasacharynowego z degradacji ksylozy (lakton kwasu 3-dehydroksytrepentonowego); poza tym lakton kwasu α -D-glikosacharynowego.
	0,79	0,79	0,80	
VI	1,00	1,00	1,00	kwas mlekowy
	1,00	1,00	1,00	

i również natryskiwano każdą część oddzielnie. Pomimo to, że droga przebiegu była krótsza, niż obok w przypadku użycia roztworu rozwijającego według Richardsa i Sephtona (13), plamki występowały w tej samej kolejności. Przy z astosowaniu roztworu natryskującego do wywoływania $\alpha\beta$ -dioli, plamki kwasu mlekowego były widoczne nie wystarczająco dokładnie. Dlatego, za podstawę do obliczenia wartości R_L wzięliśmy oddalenie plamki kwasu mlekowego przy wykrywaniu kwasowo-zasadowym. Jest rzeczą godną uwagi, że plamka kwasu mlekowego ukazuje się, przeważnie, mimo iż kwas mlekowy nie powinien dawać żadnej reakcji na $\alpha\beta$ -diolu z roztworem natryskującym, zawierającym kwas nadjodowy.

Znalezione wartości R_L zestawiono w tab. 1, przy czym podano również ich przynależność do przypuszczalnych kwasów sacharynowych. Te kwasy przytoczono na podstawie wywodu Richardsa i Sephtona (13) i porównano z obliczonymi wartościami R_L anilidu kwasu sacharynowego, które zestawiono — wraz z naszymi wynikami dla ługu odciekowego — w tab. 2.

Tabela 2

Wartości R_L anilidów kwasów sacharynowych według Greena (11) i laktonów kwasów sacharynowych według Richardsa i Sephtona (13) w porównaniu z wartościami R_L związków zawartych w ługu poalkalizacyjnym z uszlachetniania

Kwas sacharynowy	Anilidy według Green'a (11)		Kwasy względnie laktony		
	z a)	z b)	według R. S. (13)	nasze wyniki	
			z c)	z c)	z d)
Kwas β -D-glikometasacharynowy	0,65	0,22	0,52	0,53	0,56
Kwas α -D-glikometasacharynowy	0,65	0,27	—	—	—
Kwas α - β -D-glikoizosacharynowy	—	0,30	0,58	0,59	—
Kwas β - γ -dwuhydroksymasłowy	0,94	0,78	0,60	0,59	0,62
Kwas C ₅ -metasacharynowy (kwas 3-dehydroksytreopentonowy)	0,81	0,44	0,69	—	—
Kwas α , β -dwuhydroksymetylopropionowy	—	—	0,70	—	—
Kwas glikolowy e)	—	—	0,74	0,74	0,71
Kwas α , D-glikosacharynowy	—	0,40	0,82	0,83	0,80
Kwas mlekowy	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

a) roztwór rozwijający: aceton, woda, benzen 9 : 1 : 2

b) roztwór rozwijający: aceton, woda, benzen 30 : 1 : 20

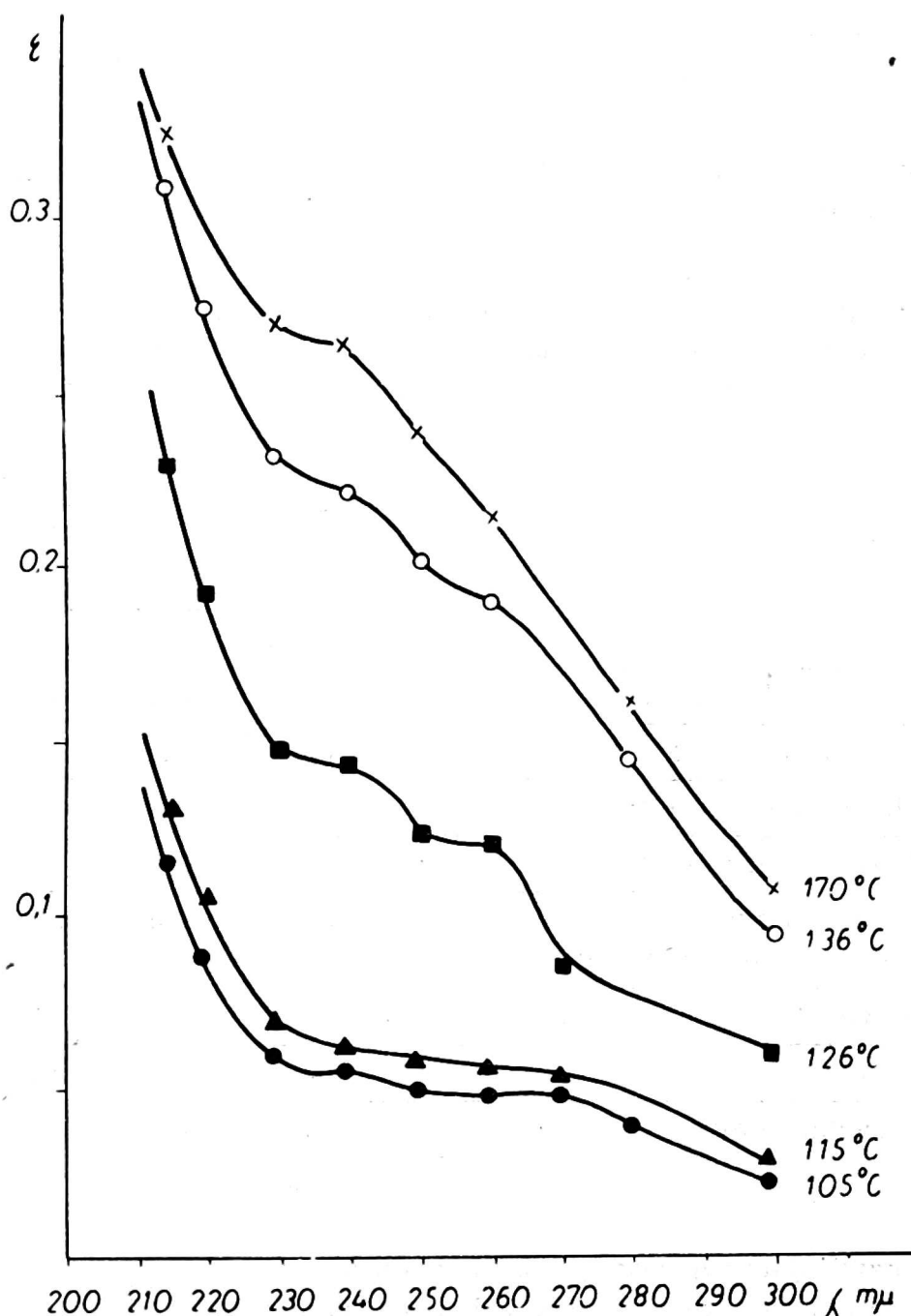
c) roztwór rozwijający: octan etylu, kwas octowy, woda 10 : 1,3 : 1

d) roztwór rozwijający: n-butanol, kwas octowy, woda 4 : 1 : 5

e) wymieniony tutaj, ponieważ znajduje się on w prawie każdej mieszaninie produktów odbudowy cukrów.

Chwilowo nie możemy jeszcze poinformować o ilościowej ocenie chromatogramów, a zatem o stężeniu poszczególnych kwasów sacharynowych w ługach po uszlachetnianiu na gorąco. Pracowaliśmy ponadto nad elektroforetycznym rozdzieleniem na bibule soli sodowych kwasów sacharynowych oraz innych hydroksykwasów, jak również niższych kwasów tłuszczowych. Dotychczas nie udało nam się całkowite rozdzielenie kwasów sacharynowych od pozostałych kwasów i obojętnych składników ługu poalkalizacyjnego, które pozostają nieruchome.

Próbowaliśmy orientacyjnie rozdzielić wszystkie wspomniane kwasy po ich przeprowadzeniu w estry metylowe, przy zastosowaniu estru kwasu

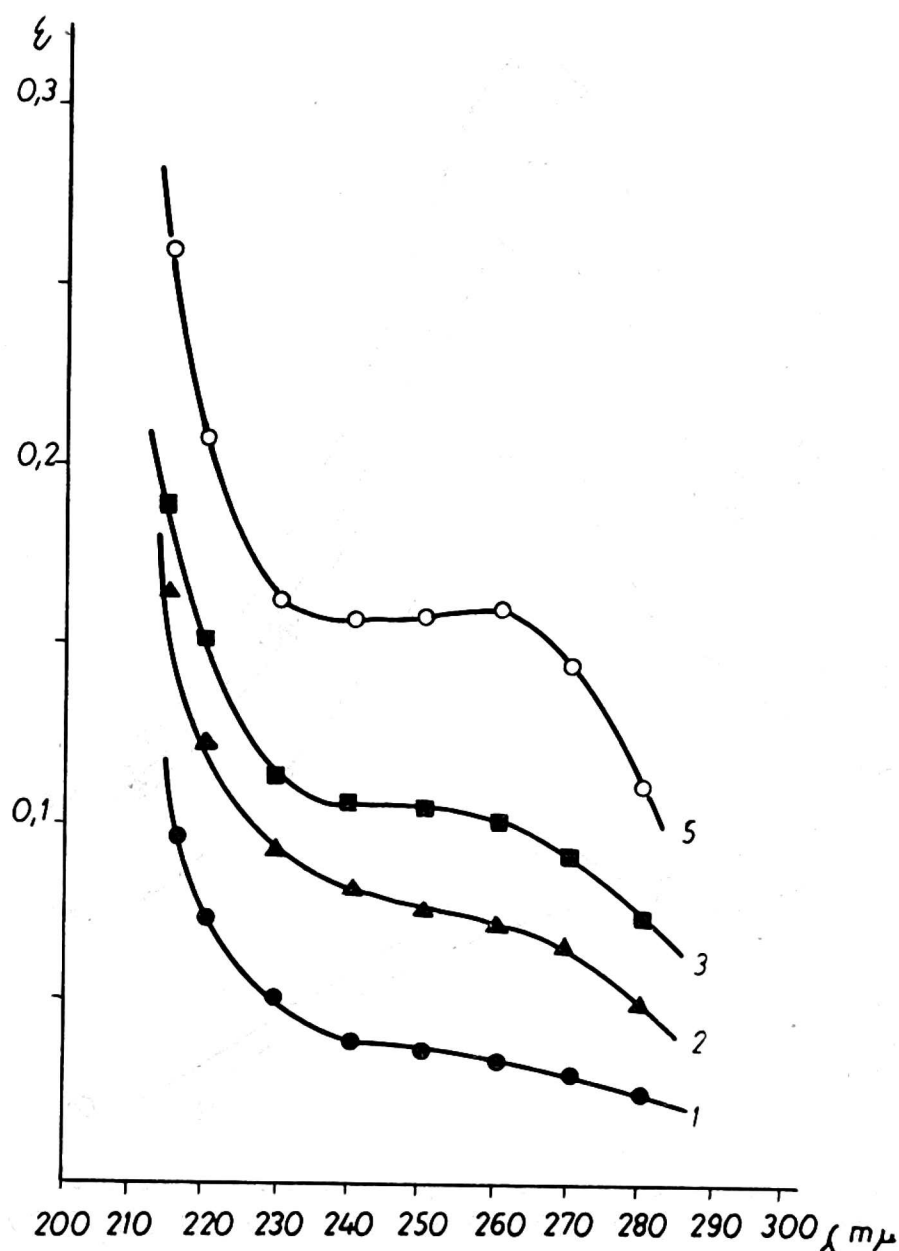


Rys. 2. Krzywe absorpcji UV ługów poalkalizacyjnych dla różnych temperatur uszlachetniania na gorąco

Fig. 2. Ultraviolet absorption curves of alkaline waste liquors obtained at different refining temperatures

adypinowego i glikolu polietylenowego jako nieruchomej fazy w chromatografii gazowej. Przy użyciu dwuazometanu daje się przygotować i wykryć chromatograficznie tylko ester metylowy kwasu mlekowego. W odróżnieniu do nielotnych kwasów sacharynowych ich estry metylowe powinny być wykazywać pewną lotność, która byłaby wystarczająca do ich rozdzielenia na drodze chromatografii gazowej.

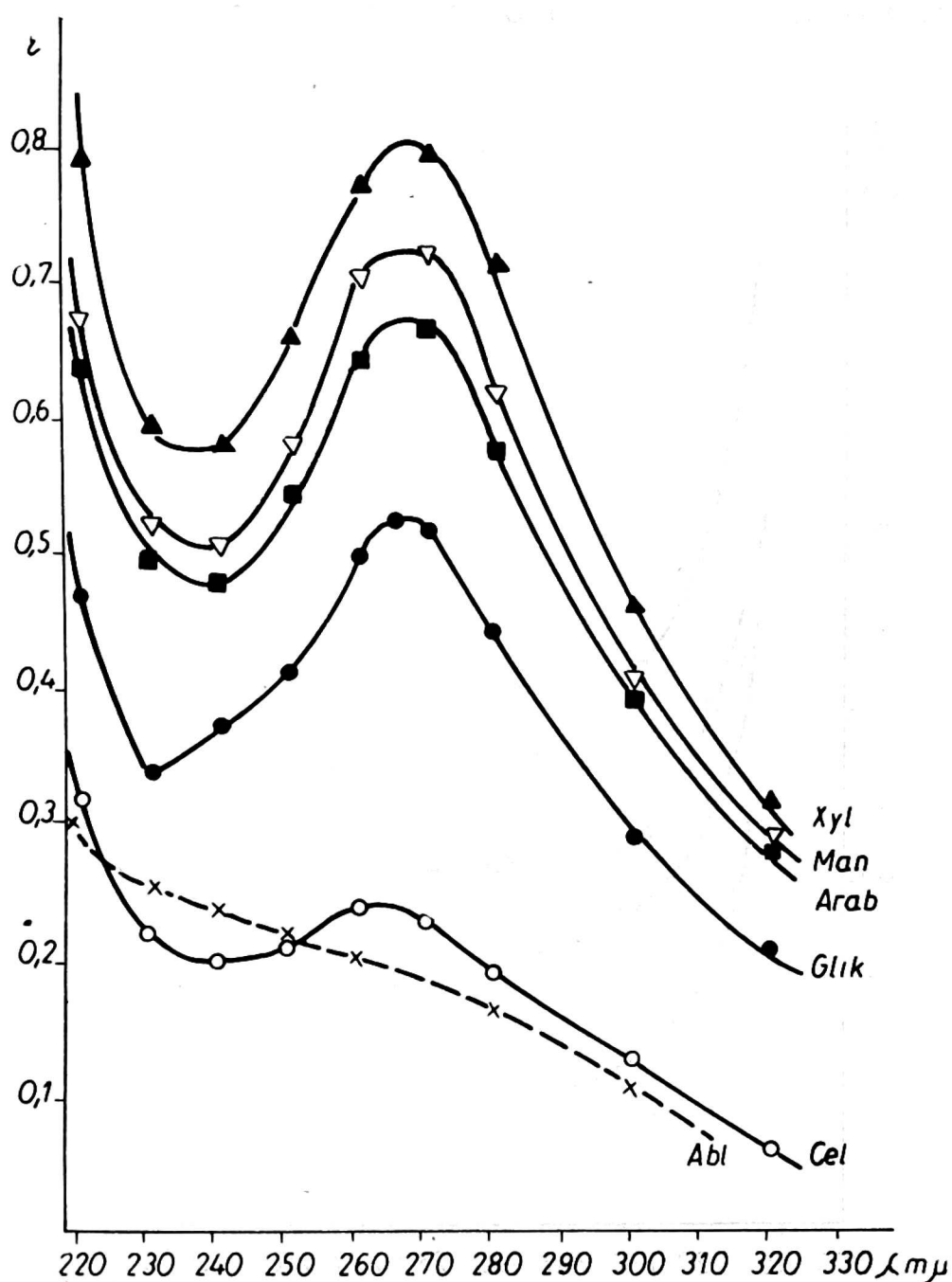
Podobieństwo roztworów, które uzyskano przez działanie 8 n ługu sodowego na cukry proste z ługami poalkalizacyjnymi z uszlachetniania na gorąco masy celulozowej mogliśmy również wykazać na drodze spektrofotometrii w nadfiolecie. Wyniki pokazano na rys. 2—4.



Rys. 3. Krzywe absorpcji UV ługów poalkalizacyjnych dla różnych stosunków alkaliów (części NaOH na 100 części wyjściowej masy celulozowej)

Fig. 3. Ultraviolet absorption curves of waste liquors obtained at different alkali to pulp ratio (parts NaOH per 100 parts of initial pulp)

Roztwory produktów degradacji cukrów prostych wykazują maksima współczynnika pochłaniania światła w zakresie długości fal $260 \text{ m}\mu$. Jak widać z rys. 2, maksima te są charakterystyczne również dla produktów degradacji masy celulozowej traktowanej w tych samych warunkach (8 n ług sodowy, temperatura wrzenia). Z przesunięcia krzywych na rysunkach 2 i 3 w wyniku zaostżenia warunków doświadczeń (wzrost temperatury wzgl. wzrost ilości ługu) można przypuszczać, że skład ługów poalkalizacyjnych z uszlachetniania na gorąco masy celulozowej zmieniał-



Rys. 4. Krzywe absorpcji UV roztworów z odbudowy: cukrów we wrzącym 8 n ługu sodowym, masy celulozowej, oraz ługu poalkalizacyjnego z uszlachetniania

Fig. 4. Ultraviolet absorption curves of solutions after decomposition: of sugars in boiling 8 n sodium hydrozide, of pulp, as well as of waste liquor after hot alkali refining

by się znacznie w zależności od tych warunków. Zagadnienie to stanowić będzie przedmiot dalszych badań nad składem ługów z uszlachetniania masy.

LITERATURA

1. Kozmal F., Hostomsky J.: *Cellulosa si Hirtie* 10, 351 (1961).
2. Rys L.: *Stiudie o bileni sulfitove celulose*, Praha 1930, 57; *Papierfabrikant*, 26, 707 (1928).
3. Meller A., w *Tappi Monograph „The Bleaching of Pulp“*, 1953, 31.
4. Bo-Miller I. N., w pracy Wolframa M. L.: „*Advances in Carbohydrate Chemistry*“, New York 1958, 289—329.
5. Nef J. U.: *Ann* 357, 214, (1907), 376, 1, (1910).
6. Green J. W.: *Tappi* 39, 472 (1956).
7. Machell G., Richards G. N., Sephton H. H.: *Chem. Ind.* 467 (1957).
Machell G., Richards G. N.: *Tappi* 41, 12 (1958).
8. Kenner J.: *Chem. Ind.*, 727 (1955).
9. Samuelson O.: *Das Papier* 16, 10 A, 512, (1962), Samuelson O., Wennerbom A.: *Svensk Papperstidn.*, 57, 827 (1954).
10. Alfredson B., Lennart G., Samuelson O.: *Svensk Papperstidn.* 63, 758 (1960).
11. Green J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1894 (1956).
12. Prey V., Kabil A.: *Holzforschung* 13, 33, (1959).
13. Richards G. N., Sephton H. H.: *J. Chem. Soc.* 4492, (1957).
14. Holasek A., Winsauer K.: *Monatshefte f. Chem.* 85, 796 (1954).
15. Hais J. M., Macek K.: *Papirova Chromatografie*, Praha 1959, D 28 c, 744.

PRODUCTS OF DEGRADATION
OF CHLORINATED UNBLEACHED SULPHITE PULP
IN THE WASTE LIQUOR FROM HOT ALKALI REFINING

F. Kozmal, J. Hostomsky and M. Košik

Slovak Technical University, Bratislava, Czechoslovakia

Summary

Dissolved products of hot alkali refining of chlorinated unbleached sulphite pulp after decationization of the waste liquor have been submitted to chromatographic separation on blotting paper and compared with decomposition products of monosaccharides in boiling 8 N sodium hydroxide. As a mobile phase a mixture of ethyl acetate, acetic acid and water 10 : 1,3 : 1 or a mixture of n-butanole, acetic acid and water 4 : 1 : 5 has been used. To develop individual saccharinic acids one part of chromatograms was sprinkled with a solution of a perjodate, benzidine and muriactic acid in a mixture of methanol and acetone whereas the second part

was treated with basic-acidic developing solution containing bromphenol blue — to determine standard lactic acid value. In the waste alkaline liquors from hot refining the presence of majority of the saccharine acids has been found, whose occurrence in solutions of monosaccharide degradation products or reducing hydrocellulose is well known already (13, 11).

Based on absorption curves in ultraviolet light of waste alkali solutions from hot refining, obtained at various conditions a strong pronounced relationship of formation and amount of individual saccharine acids from the conditions of refining was shown. The paper indicates on further possibilities of separation of saccharine acids from hot alkali refining waste liquors by converting them into acid phenylhydrazides — volatile esters suitable for gas chromatography as well as through electrophoresis of their salts.

ПРОДУКТЫ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРИРОВАННОЙ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОБРАБОТАННОМ ЩЕЛОКЕ ИЗ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ

Ф. Козмаль, Я. Гостомски и М. Кошик

Кафедра Химической Технологии Древесины и Искусственных Волокон
Политехнический Институт, Братислава, ЧССР

Резюме

Растворённые продукты процесса горячего облагораживания небеленой сульфитной целлюлозы подвергали, после удаления катионов из отработанного щелока, хроматографическому разделению на бумаге и сравнивали с продуктами деструкции моносахаридов и гидрокси натрия. В качестве подвижной фазы применяли систему: этилацетат — уксусная кислота — вода в соотношении 10 : 1,3 : 1 или систему: *n*-бутанол — уксусная кислота — вода в соотношении 4 : 1 : 5. Для проявления отдельных сахариновых кислот част хроматограмм опрыскивали раствором периодата, бензидина и соляной кислоты в смеси метанола с ацетоном, другую часть обрабатывали основно — кислым проявительным раствором, содержащим бромфеноловый синий — с целью определения образцового количества молочной кислоты. В отработанном щелоке из горячего облагораживания констатировано наличие большинства сахариновых кислот, о которых присутствие в растворах деструкции моносахаридов или в растворах редуцирующей гидроцеллюлозы уже хорошо известно (13, 11).

Пользуясь кривыми абсорбции, в ультрафиолетовом свете, отработанных щелоков, полученных в различных условиях, доказали тесную зави-

симость между образованием и количеством отдельных сахариновых кислот и условиями облагораживания. Наметили существование возможности разделения сахариновых кислот из отработанных щелоков путём превращения их в кислые фенилгидразоны-летучие сложные эфиры соответственные для газового хроматографического анализа. Для разделения можно также применять электрофорез их солей.