

## O TAK ZWANYCH NIEORGANICZNYCH KATALIZATORACH W PROCESIE WARZENIA SIARCZYNOwego

IVAN SLAVIK

Instytut Chemii Słowackiej Akademii Nauk, Bratislava, Czechosłowacja

Pod pojęciem nieorganicznych katalizatorów należy rozumieć tu pierwiastki, które, występując w ilościach śladowych lub bardzo małych, mogą obniżać stabilność kwasu siarczynowego, przyspieszać jego rozkład w temperaturze warzenia i prowadzić przez to do nieudanych gotowań.

W literaturze naukowej, jako tego rodzaju katalizator traktowany jest właściwie tylko selen (1). W literaturze technologicznej wymienia się jako szkodliwe katalizatory również żelazo i arsen (2). Wiele prac traktuje o przyspieszającym działaniu różnych pierwiastków na utlenianie kwasu warzelnego tlenem powietrza (3; 4) jednak prace te nie mają bezpośredniego związku z procesem warzenia siarczynowego.

Elementarna siarka znana jest również z katalitycznego działania przyspieszającego rozkład kwasu warzelnego, jednakże siarka zajmuje pod tym względem specjalne miejsce, a jej działanie było przedmiotem wcześniejszych naszych badań (5).

W niniejszym referacie pragniemy omówić wyniki badań, których przedmiotem było katalityczne działanie żelaza, miedzi, arsenu i selenu na rozkład roztworów  $\text{SO}_2$  w warunkach temperatury warzenia. Badania nasze objęły również praktyczne aspekty procesu warzenia siarczynowego.

### Część doświadczalna

W pierwszej serii doświadczeń poddawano ogrzewaniu w zatopionych ampulkach szklanych roztwory  $\text{SO}_2$  z i bez dodatku zasady oraz z i bez dodatku katalizatora. Zgodnie z metodyką opisaną we wcześniejszej naszej pracy (6), ogrzewanie prowadzono w czasie 3,5 godz. do temperatury  $150^\circ\text{C}$ . Jako mierniki stopnia rozkładu brano pod uwagę spadek zawartości  $\text{SO}_2$  oraz ilości powstałych siarczanów, tiosiarczanów i ewentualnie elementarnej siarki.

Jako katalizatory dodawano w tych doświadczeniach do roztworów żelazo, miedź i selen. We wcześniejszych naszych doświadczeniach doda-

waliśmy żelazo w ilości do 3 mg/dl i miedź w ilości do 1 mg/dl. Ponieważ w doświadczeniach tych nie zaobserwowano żadnego wpływu dodatku powyższych katalizatorów, przeto zwiększyliśmy znacznie dodatek miedzi, natomiast żelazo dodawaliśmy w ilości w przybliżeniu równoważnej ilości NaOH dodawanej zazwyczaj w charakterze zasady. Oznacza to, że w istocie zastępowaliśmy zasadę sodową — dwuwartościowym żelazem. Żelazo dodawano w postaci siarczynu Fe, sporządzonego z wodorotlenku  $\text{Fe}^{\text{II}}$  i roztworu  $\text{SO}_2$ , w atmosferze  $\text{CO}_2$ . Miedź dodawano w postaci siarczynu Cu, uwzględniając przy analizie ogrzewanego roztworu ilości wprowadzonych z nią jonów  $\text{SO}_4^{--}$ . Selen dodawano w postaci selenianu sodu. W części doświadczeń wprowadzano równocześnie z selenem glikozę, względnie olej terpentynowy.

Wyniki doświadczeń zestawiono w tabeli 1, zamieszczając w niej dla porównania również wyniki ogrzewania roztworów bez dodatku katalizatora.

Żelazo<sup>II</sup> działało w tym doświadczeniu jako wyraźnie stabilizująca zasada, jednakże jego działanie stabilizujące było słabsze niż działanie równoważnych ilości NaOH.

Miedź wytrącała się po ogrzaniu z roztworu w postaci czarnego siarczku, a w roztworze nie pozostawały nawet ślady miedzi. Zwiększenie dodatku miedzi powodowało wzrost zawartości siarczynu i spadek zawartości tiosiarczynu w roztworze. Wydaje się rzeczą dowiedzioną, że miedź reaguje w znany sposób z powstającym tiosiarczynem, w wyniku czego tworzą się siarczki (7).

Selen, w niebuforowanych roztworach nie wykazywał praktycznie przyspieszającego działania. Również w obecności glikozy i oleju terpentynowego działanie to było znikome. W przeciwieństwie do tego, w roztworach buforowanych za pomocą NaOH, destrukcja cieczy z dodatkiem selenu była znacznie bardziej posunięta i potęgowała się jeszcze bardziej w obecności dodatku związków organicznych.

W drugiej serii doświadczeń badano wpływ żelaza, arsenu i selenu na praktyczne gotowania drewna świerkowego. Warzenia prowadzono w obrotowym 5-litrowym autoklawie, ogrzewanym za pomocą termostatowanej łaźni olejowej. Warunki warzenia: moduł cieczy 5 : 1, temperatura maksymalna  $145^\circ\text{C}$ , ciśnienie 7 atn — były dostosowane do procesu otrzymywania masy wiskozowej. Po osiągnięciu maksymalnej temperatury warzenia wstrzymywano obracanie autoklawu.

Przebieg gotowania śledziliśmy, określając na drodze miareczkowej powstałe mocne kwasy (kwas lignosulfonowy, siarkowy, ewent. tiosiarkowy), przy użyciu metodyki opisanej we wcześniejszej pracy (8). Zawartość wyżej wymienionych mocnych kwasów obliczano jako  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i wyrażano zarówno w postaci wolnych mocnych kwasów, jak też w postaci

Tabela 1

Wpływ nieograniczonych katalizatorów na rozkład roztworów  $\text{SO}_2$  podczas ogrzewania w zatopionych ampułkach szklanych w czasie  $3\frac{1}{2}$  godz. do temp.  $150^\circ\text{C}$

Próba Nr	Roztwór przed ogrzewaniem				Roztwór po ogrzewaniu				
	g/dl $\text{SO}_2$	g/dl NaOH	katalizator g/dl	inne dodatki g/dl	g/dl $\text{SO}_2$	g/dl $\text{H}_2\text{SO}_4$	g/dl $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	g/dl S	zużycie $\text{SO}_2$ %
1	3,58	0,8	Cu 0,01	—	3,08	0,224	0,048	—	14,0
2	3,53	0,8	Cu 0,02	—	2,72	0,444	0,029	—	23,0
3	1,90	0	$\text{Fe}^{\text{II}}$ 0,59	—	1,70	0,145	0,123	0	10,5
4	1,95	0,8	0	—	1,82	0,128	0,070	0	6,7
5	4,83	0	Se 0,0005	—	3,41	1,261	0,078	0,132	29,4
6	4,92	0,8	Se 0,0005	—	2,50	2,280	0,336	0,148	49,2
7	4,50	0	Se 0,0005	1,0 glikoza	3,07	1,281	0,072	0,126	31,8
8	4,60	0,8	Se 0,0005	1,0 glikoza	2,08	2,451	0,143	0,289	54,8
9	4,83	0	Se 0,0005	1,0 olej terpent.	3,20	1,252	0,078	0,182	33,8
10	4,92	0,8	Se 0,0005	1,0 olej terpent.	2,30	2,221	0,179	0,248	53,7
11	4,89	0,8	Se 0,0005	1,0 olej terpent.	2,14	2,402	0,179	0,209	56,3
12	4,96	0	0	—	3,50	1,320	0,114	0,092	29,5
13	4,99	0,8	0	—	4,29	0,285	0,058	0	14,1
14	4,70	0	0	1,0 glikoza	3,56	0,715	0,152	0,125	24,3
15	4,63	0,8	0	1,0 glikoza	2,84	0,924	0,529	0,100	38,7
16	4,96	0	0	1,0 olej terpent.	3,25	1,152	0,101	0,147	34,5
17	4,99	0,8	0	1,0 olej terpent.	4,13	0,367	0,177	0,015	17,3

kwasów ogólnych — przez doliczenie ilości kwasów, równoważnych znanej ilości zasady (NaOH lub Fe).

Żelazo dodawano w postaci siarczynu  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , a w jednym z doświadczeń — w postaci świeżo sporządzonego wodorotlenku  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Żelazo<sup>II</sup> dodawano zarówno we wzrastających ilościach obok normalnych ilości zasady sodowej, jak też — zastępując nim sukcesywnie zasadę sodową. Przebieg

Tabela 2

## Warzenia siarczynowe z dodatkiem żelaza — skład kwasu warzelnego

Próba Nr	Kwas warzelny			Całkowita zawartość kwasu i zaw. kwasu wolnego jako $H_2SO_4$ w g/dl po ..... godz. w 145° C					g/dl $S_2O_3^{2-}$ po ..... godz. w 145° C										
	g/dl $SO_2$	g/dl NaOH	g/dl Fe	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4					
	1	5,50	0,8	—	1,029	1,320	1,610	1,880	—	—	0,049	0,340	0,630	0,90	0,056	0,072	0,096	0,123	—
2	5,50	0,8	0,3 Fe <sup>II</sup>	1,185	1,525	1,825	2,095	2,625	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	5,50	0,8	0,7 Fe <sup>II</sup>	1,495	1,815	2,155	2,395	2,795	3,375	—	—	—	—	0,060	—	0,200	—	0,330	
4	5,43	0,8	0,3 Fe <sup>III</sup>	1,663	1,988	2,152	2,485	—	—	0,148	0,515	0,686	1,029	—	0,061	0,146	0,179	0,228	—
5	5,40	0,7	0,1 Fe <sup>II</sup>	1,131	1,331	1,571	2,303	—	—	0,120	0,420	0,660	1,270	—	—	—	—	—	
6	5,50	0,5	0,3 Fe <sup>II</sup>	1,139	1,209	1,479	1,889	—	—	0,370	0,440	0,710	1,040	—	0,040	—	0,080	0,140	—
7	5,40	—	0,84 Fe <sup>II</sup>	1,490	1,670	1,960	2,350	—	—	0,020	0,200	0,490	0,880	—	0,077	0,100	0,141	0,246	—
8	5,50	—	0,56 Fe <sup>II</sup>	1,620	1,860	2,160	2,350	—	—	0,640	0,880	1,180	1,370	—	0,074	0,101	0,146	0,128	—

gotowań z dodatkiem żelaza przedstawiono w tabeli 2, zaś skład otrzymanych mas celulozowych — w tabeli 3. W tabeli 2, dane dotyczące składu kwasu warzelnego odnoszą się do punktów określających czas warzenia w maksymalnej temperaturze 145° C.

Tabela 3

## Warzenia siarczynowe z dodatkiem żelaza — skład masy celulozowej

Próba Nr	Wydajność z drewna		Masa niebielona			
	całkowita procent	w tym niedowarki procent	$\alpha$ -celuloza procent	lepkość cp	L Cl Künga	białość procent
1	40,41	0	91,8	12,3	1,75	48,7
2	41,60	0	90,2	14,2	1,95	48,7
3	41,00	0	90,3	23,3	2,00	46,9
4	42,60	0	89,8	15,6	2,42	41,6
5	41,20	0	90,5	11,5	1,95	48,7
6	40,60	0	89,1	11,8	1,60	48,2
7	39,43	0	88,7	10,2	2,30	46,8
8	39,40	2,1	91,6	7,0	8,57	19,2

Również w tej serii doświadczeń żelazo okazało się nie katalizatorem lecz stabilizującą zasadą. Dodatek żelaza obok normalnych ilości NaOH wpływał wyraźnie na zmniejszenie szybkości roztwarzania. Przy stopniowym zastępowaniu NaOH żelazem, szybkość roztwarzania pozostawała — praktycznie biorąc — niezmienną. Jakość odnośnych mas wskazuje na normalny przebieg warzenia. Przy użyciu samego tylko żelaza jako źródła zasady, przebieg roztwarzania i jakość masy były normalne tylko przy wyższych ilościowo dodatkach żelaza; przy mniejszych ilościach, stabilizujące działanie żelaza było niedostateczne, co znajdowało wyraz w szybszym przebiegu gotowania i pogorszeniu jakości masy.

We wszystkich gotowaniach z dodatkiem żelaza, zawartość tiosiarczanu osiągała wyższe maksima niż w gotowaniach bez dodatku żelaza.

Żelazo<sup>III</sup> wykazywało działanie utleniające, dzięki czemu zawartość mocnych kwasów wzrastała, a gotowanie przebiegało podobnie jak z mniej buforowanym kwasem warzelnym. Zawartość tiosiarczanu była również w tym przypadku nieco wyższa.

Trzecią postacią, w jakiej żelazo może występować w warzeniu siarczynowym jest żelazo elementarne, tzn. cząstki żelaza, które mogą ewentualnie dostawać się do warnika ze zrębkami. Przeprowadziliśmy gotowanie, w którym dodano żelazo w postaci cienkiego drutu, w ilości 1 g na litr cieczy warzelnej. Szczegółów tego warzenia nie podajemy, gdyż wynikiem jego było wyraźne „czarne gotowanie“. Żelazo redukowało kwas siarkawy do niższych stopni utlenienia, co powodowało szybki rozkład kwasu warzelnego.

Tabela 4

Warzenia siarczynowe z dodatkiem arsenu i selenu — skład kwasu warzelnego

Próba nr	Kwas warzelny		Całkowita zawartość kwasu i zawartość kwasu wolnego jako $H_2SO_4$ , g/dl po ..... godz. w 145°C				g/dl $S_2O_3$ po ..... godz. w 145°C						
	g/dl	g/dl	dodatek g/dl	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
				g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl
9	5,50	0,8	—	1,029	1,320	1,610	1,880	—	0,056	0,072	0,096	0,123	—
10	5,40	0,8	$As_2O_3$ 0,1	0,963	1,050	1,320	1,540	2,010	—	—	—	—	0,046
11	5,50	0,8	$As_2O_3$ 0,3	0,610	1,250	1,490	1,690	1,810	—	—	—	—	—
12	5,40	0,8	$As_2O_5$ 0,3	0,330	0,540	0,780	1,030	0,830	0,067	0,075	—	—	0,085
13	5,50	0,8	Se 0,0001	0,960	1,300	1,420	1,640	1,940	0,042	0,063	0,076	0,082	0,125
14	5,50	0,8	Se 0,0003	0,910	1,200	1,430	1,670	1,960	0,038	0,060	0,078	0,114	0,139
15	5,40	0,8	Se 0,0005	0,965	1,350	1,710	2,110	—	0,034	0,056	0,107	0,134	—
16	5,50	0,8	0,0005 Se 0,5 terpent.	0,980	1,370	1,420	1,470	1,520	0,043	0,063	0,092	0,108	—

Arsen dodawano w postaci trójtlenku arsenu względnie kwasu arsenowego. Wyniki odnośnych doświadczeń podano w tab. 4 i 5.

Tabela 5

Warzenia siarczynowe z dodatkiem arsenu i selenu — skład masy celulozowej

Próba nr	Wydajność z drewna		Masa niebielona			
	całkowita procent	w tym niedowarki procent	$\alpha$ — celuloza procent	lepkość cp	L. Cl. Kunga	białość procent
9	40,41	0	91,8	12,3	1,75	48,7
10	41,98	0	91,5	16,8	1,90	47,9
11	40,00	0	91,3	15,2	1,30	47,8
12	41,82	0	89,4	8,2	1,39	37,8
13	40,87	0	91,2	14,7	1,75	50,2
14	42,40	0	90,4	13,2	2,07	48,6
15	42,00	0	91,9	18,0	1,90	52,2
16	56,30	56,3		czarne gotowanie		

Arsen<sup>III</sup>, dodany obok normalnej ilości NaOH, zwalniał wyraźnie proces gotowania, natomiast jakość otrzymanej w tych warunkach masy była bardzo korzystna. Arsen<sup>V</sup> powodował wzrost ilości mocnych kwasów, przypuszczalnie nie przez działanie bezpośrednie lecz przez utlenianie SO<sub>2</sub> do mocnych kwasów. Za takim właśnie działaniem arsenu przemawiają względy podane niżej.

Przy oznaczaniu tiosiarczanu metodą formaldehydową, odmiareczkowany z jodem również obecny As<sup>III</sup> i zużycie jodu, odpowiadające znanej ilości arsenu, należało w tym przypadku odliczyć. Również w przypadku dodatku As<sup>V</sup> zużycie jodu było na tyle duże, że musiał on pochodzić z As<sup>III</sup>, powstałego w wyniku redukcji As<sup>V</sup> przez dwutlenek siarki. W większości przypadków zużycie jodu odpowiadało wprost tylko zawartości arsenu, a jedynie w kilku przypadkach pojawiły się w kwasie warzelnym tiosiarczany.

Selen (tab. 4 i 5) dodany w ilości 0,1—0,3 mg/dl nie wywierał szkodliwego działania, a nawet zwalniał nieco proces warzenia. Dopiero przy 0,5 mg/dl zaobserwowano nieznaczne destrukcyjne działanie selenu, jednak jakość masy była we wszystkich przypadkach dobra.

Jak było do przewidzenia, selen dodany wraz z olejem terpentynowym prowadził do wyraźnego „czarnego gotowania“. Wzrost zawartości mocnych kwasów osiągał szybko stan równowagi, co wskazuje, że w wyniku zachodzących procesów kondensacyjnych, rozpuszczanie kwasu lignosulfonowego ulegało wstrzymaniu. Jak wynika z naszych wcześniejszych doświadczeń, sam olej terpentynowy, użyty w tych samych warunkach, nie wykazywał podobnie silnego szkodliwego działania.

## Dyskusja wyników

Jeżeli w oparciu o wyniki naszych badań chcemy odpowiedzieć na pytanie, które z badanych pierwiastków należy uważać za rzeczywiste katalizatory i jak kształtują się możliwości ich szkodliwego działania w praktyce roztwarzania siarczynowego, dochodzimy do następującego obrazu:

Żelazo<sup>II</sup> w niewielkich ilościach nie może wywierać szkodliwego działania. W ilościach rzędu 1 g/dl, żelazo<sup>II</sup> musiałoby działać jako zasada i podwyższać tym samym stabilność kwasu warzelnego, jednak obecność takich ilości żelaza w kwasie warzelnym jest w praktyce wykluczona. Żelazo<sup>III</sup> szybko ulegać będzie w kwasie warzelnym redukcji do żelaza<sup>II</sup>, co winno powodować odpowiedni wzrost kwasowości; poza tym jednak, Fe<sup>III</sup> działa dokładnie tak samo jak Fe<sup>II</sup>. Również w tym przypadku nie jest prawdopodobne występowanie żelaza w takich ilościach, które mogłyby wywierać zauważalny wpływ na proces.

Wydaje się, że słabsze — w porównaniu z sodem — stabilizujące działanie żelaza wiąże się z wyższą zawartością tiosiarczanu w roztworze podczas gotowania. Należy sądzić, że w podwyższonych temperaturach zachodzi częściowo reakcja Fe<sup>II</sup> z kwasem siarkawym, przy czym SO<sub>2</sub> ulega redukcji, a Fe<sup>II</sup> przechodzi w Fe<sup>III</sup>, które z kolei może utleniać SO<sub>2</sub> do wyższych stopni utlenienia. Dzięki temu, kwasowość cieczy warzelnej wzrasta, co wespół ze zwiększoną zawartością tiosiarczanu przyczynia się do obniżenia stabilności kwasu warzelnego.

Metaliczne żelazo wywiera bardzo silne szkodliwe działanie, jednak dla spowodowania nieudanego gotowania musiałoby ono występować w bardzo dużych ilościach. Wpływ metalicznego żelaza zależy również od postaci względnie od wielkości powierzchni jego cząstek, które to czynniki decydują o ilości żelaza ulegającego rozpuszczeniu podczas gotowania. Niebezpieczeństwo szkodliwego działania metalicznego żelaza można wyeliminować przez zainstalowanie magnetycznych oddzielaczy żelaza.

Żelazo w kwasie warzelnym może pochodzić z kamienia wapiennego, z pyłu z wypałów pirytowych lub z wody produkcyjnej. Jednakże nawet w niekorzystnych przypadkach, ilości żelaza z tych źródeł nie przekroczą kilku mg na dl, a ilości tego rzędu nie będą jeszcze miały wpływu na przebieg i wynik procesu warzenia.

O żadnej z trzech postaci żelaza nie można powiedzieć, że wywiera ono rzeczywiste katalityczne działanie. Fe<sup>II</sup> okazało się nie szkodliwym katalizatorem, lecz stabilizującą zasadą. Utleniające działanie Fe<sup>III</sup> i redukujące działanie metalicznego żelaza również nie mogą być określone jako działanie katalityczne. Tak więc, żelazo wypada z listy szkodliwych katalizatorów procesu warzenia siarczynowego.



Obecność miedzi w kwasie warzelnym jest dziś bardzo mało prawdopodobna, gdyż w praktyce przemysłowej nie stosuje się już obecnie do przygotowywania kwasu urządzeń z miedzi lub brązu. Jeśli jednak pojawiają się ślady miedzi, to w czasie gotowania szybko znikną one z roztworu w wyniku ich reakcji z tiosiarczanem. Tak więc, również miedź, praktycznie biorąc, nie wchodzi w grę jako szkodliwy katalizator.

Działanie trójwartościowego arsenu przypomina bardzo działanie słabych kwasów, jak kwas octowy, fosforowy itd., które wpływają korzystnie na proces warzenia siarczynowego (9). Pięciwartościowy arsen działa utleniająco na  $\text{SO}_2$  i dzięki temu — podobnie jak  $\text{Fe}^{\text{III}}$  — podwyższa kwasowość cieczy warzelnej. Również i w tym przypadku jednak dla ujawnienia skutków takiego podwyższenia kwasowości potrzebne byłyby bardzo duże ilości  $\text{As}^{\text{V}}$ . W przeciwieństwie do żelaza, arsen zdaje się nie podwyższać zawartości tiosiarczanu w kwasie warzelnym podczas gotowania.

Arsen może dostawać się do kwasu warzelnego z piryty i tylko w postaci trójwartościowej. Przy dobrym oczyszczaniu gazów prażalnych, ilości arsenu w kwasie mogą być tylko śladowe. Nie należy zatem spodziewać się szkodliwego działania arsenu; na poparcie tego twierdzenia można przytoczyć również doświadczenia fabryk przerabiających piryty zawierające domieszki arsenu. Tak więc, również o arsenie można powiedzieć, że nie jest on szkodliwym katalizatorem procesu warzenia siarczynowego.

W celu wyjaśnienia działania selenu należy nawiązać do jego własności chemicznych. Jak wiadomo, tlenowe połączenia selenu redukowane są przez  $\text{SO}_2$  do elementarnego selenu. Ten ostatni wykazuje dużą podatność do tworzenia roztworów koloidalnych i pozostaje w cieczy przez dłuższy czas w postaci zolu. Podczas warzenia siarczynowego selen tworzy z kwasem warzelnym związek  $\text{H}_2\text{S}_2\text{SeO}_6$ , który rozpada się na  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  i Se. W roztworach siarczynu selen łatwo rozpuszcza się, tworząc związek odpowiadający tiosiarczanowi, np.  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  (10).

W warunkach procesu warzenia siarczynowego związki selenu ulegają początkowo redukcji do elementarnego selenu, który reaguje z kwasem warzelnym, tworząc wymienione wyżej związki. W wyniku rozkładu tych związków powstaje ponownie elementarny selen, który znowu reaguje z kwasem warzelnym itd. Efektem powtarzającego się łańcucha tych reakcji jest powstawanie kwasu siarkowego, co może powodować podwyższenie kwasowości roztworu i obniżenie stabilności kwasu warzelnego.

Prawdopodobnym jest, że podobne działanie selenu potęgowane jest obecnością tiosiarczanu. Tłumaczyłoby to większą szkodliwość działania selenu w obecności związków organicznych, ponieważ te ostatnie przyczyniają się do tworzenia większych ilości tiosiarczanu. Jak wiadomo, zredukowane związki siarki tj. tiosiarczan i wielosiarczki — po osiągnię-

ciu odpowiedniego stężenia — powodują zjawisko autokatalitycznego rozkładu kwasu warzelnego. W obecności selenu istnieje możliwość, że to krytyczne stężenie albo ulega obniżeniu albo też zostaje osiągnięte wcześniej.

Według stwierdzeń Hartlera, Linda i Stockmana (11), małe ilości tiosiarczanu dodane do czystego kwasu warzelnego zwalniają roztwarzanie i prowadzą do otrzymywania mas o wyższej białości. Dodatek selenu w ilości 0,1—0,3 mg/dl w naszych doświadczeniach zdaje się mieć podobne działanie. Należy przyjąć, że tworzące się związki selenu wywierają działanie podobne do małych ilości tiosiarczanu. Również poza tym selen zachowuje się podobnie do siarki elementarnej, względnie siarki w postaci zredukowanej, np. w tym sensie, że tylko w zbuforowanych roztworach powoduje on wyraźne zwiększenie rozkładu kwasu warzelnego (5). Nie będziemy tu jednak zajmowali się wyjaśnieniem tego zjawiska.

W zakończeniu można powiedzieć o selenie, że jest on rzeczywistym katalizatorem procesu warzenia siarczynowego, w tym samym znaczeniu jak elementarna siarka, względnie tiosiarczan i wielosiarczki.

#### LITERATURA

1. Forster F., Lange F., Drossbach O., Seidel W.: *Z. Anorg. Chem.* 128, 130 (1923).
- 1a. Hägglund E., Bäckström C. H., Karanović M., Runquist L., Vincent O.: *Zellst. u. Papier* 15, 482 (1935); 16, 12 (1936).
2. Wurz O.: *Sulfitzellstoffherstellung und ihre Nebenerzeugnisse*, Graz-Wien 1948, s. 221.
3. Haber F., Willstätter R.: *Ber.* 64, 2844 (1931).
4. Dmitrijew A. K., Kustodina V. A.: *Trudy LTI* 7, 175 (1959).
5. Slávik I.: *Chem. zvesti* 13, 556 (1959).
6. Slávik I.: *Chem. zvesti* 12, 703 (1958).
7. Kurtenacker A.: *Analytische Chemie Sauerstoffsäuren des Schwefels*, Stuttgart 1938, s. 108.
8. Slávik I.: *Papir a cel.* 16, 49, (1961).
9. Routala O., Savon J.: *Cellulosechem.* 10, 97 (1929).
10. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Weiheim-Bergstrasse — Berlin 1942, System. Nr. 10., Teil A. s. 117—120 i 250—251.
11. Hartler N., Lind L., Stockman R.: *Svensk Papperst.* 64, 160 (1961).

## ON THE SO-CALLED INORGANIC CATALYSTS IN SULPHITE COOKING

*I. Slavik*

Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Czechoslovakia

### Summary

Investigations upon the effect of the presence of some elements in sulphite cooking acid have been carried out:

— by observing their accelerative action on  $\text{SO}_2$  decomposition when heated up to  $150^\circ\text{C}$ ;

— by observing their effect on sulphite cooking.

With the first method the effect of iron, copper and selenium have been investigated, in the last case also together with glucose and turpentine oil. It was stated that  $\text{Fe}^{\text{II}}$  is no harmful catalyst, but merely a stabilizing base. The copper reacted with the formed thiosulphate and precipitated from the solution in the form of insoluble sulphite. In a non-buffered solution of  $\text{SO}_2$  the selenium alone, as well as together with some organic substances, has exercised very slight accelerative action as a decomposing agent of the cooking liquor, whereas in buffered solutions it has strongly accelerated the decomposition, particularly when occurring together with glucose or turpentine oil.

The effect of iron, arsenic and selenium on sulphite cooking was also investigated.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  acted as a stabilizing base, too, its stabilizing action, however, being weaker than that of equivalent amount of sodium hydroxide.  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxidated the adequate part of  $\text{SO}_2$  into strong acids; moreover its action was the same as that of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . The metallic iron used in sufficient amount led to „black cooks“ as a result of  $\text{SO}_2$  reduction.  $\text{As}^{\text{III}}$  has not exerted any detrimental action, whereas  $\text{As}^{\text{V}}$  influenced the cooking similarly to  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , resulting in acidity growth. The selenium, added to pure cooking acid, acted to merely a slight degree, its injurious effect appearing distinctly only when used with turpentine oil.

From among the investigated elements only selenium was found to be an injurious catalyst. Its action is similar to the action of elemental sulphur.

## О ТАК НАЗЫВАЕМЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

И. С л а в и к

Институт Химии Словацкой Академии Наук, Братислава, ЧССР

### Р е з ю м е

Проведены исследования воздействия некоторых элементов находящихся в сульфитной варочной кислоте:

- путём исследования их ускоряющего действия на разложение  $\text{SO}_2$  при нагревании до  $150^\circ \text{C}$ ,
- путём исследования их влияния на сульфитную варку.

Первым методом исследовали влияние железа, меди, селена, в последнем случае совместно с глюкозой и терпентинным маслом. Констатировано, что  $\text{Fe}^{2+}$  не производит вредного каталитического действия, но является стабилизирующим основанием. Медь реагировала с тиосульфатом и осаждалась из раствора количественно в виде нерастворимого сульфита. В незабуференном растворе  $\text{SO}_2$  селен один и в соединении с органическими веществами в очень небольшой степени действовал ускоряюще на разложение варочной жидкости и наоборот — в забуференных растворах сильно ускорял разложение, тем более если находился совместно с глюкозой и терпентинным маслом.

Также исследовали влияние железа, мышьяка, и селена на процесс сульфитной варки.  $\text{Fe}^{2+}$  действовал в этом случае как стабилизирующее основание, но его стабилизирующее действие было здесь слабее, чем действие равновесного количества едкого парта. Трёхвалентное железо окисляло соответствующую часть  $\text{SO}_2$ , превращая его в сильную кислоту, кроме того его действие было такое как двухвалентного железа. Применение металлического железа в достаточном количестве вело к „чёрной варке“ благодаря восстановлению  $\text{SO}_2$ . Трёхвалентный мышьяк не имел отрицательного влияния, тогда как пентавалентный мышьяк влиял на варку подобно трёхвалентному железу, вызывая увеличение кислотности. Селен, прибавляемый к чистой варочной кислоте, действовал только в небольшой степени, его вредное влияние резко проявлялось только в соединении с терпентинным маслом.

Среди исследованных элементов только селен оказался вредным катализатором. Его действие аналогично влиянию элементарной серы.