

Исследование бумаг и материалов.

Метод быстрого определения медного числа целлюлозы.

J. Schandroch. „Pap. Fabr“. 1925 № 4.

«Медное число», предложенное Швальбе, является ценным показателем степени повреждения волокна целлюлозы в зависимости от ее обработки, например от чрезмерной отбелки, сопровождающейся увеличением содержания оксигемицеллюлозы; оно дает поэтому возможность судить о пригодности целлюлозы для различных производств. К сожалению, метод Швальбе не мог получить широкого применения на практике, вследствие сложной аппаратуры, необходимости электролитической установки, трудности и продолжительности самого определения.

Имеется много предложений, упрощающих метод Швальбе. Таковы предложения Hägglund'a и Benesch'a ¹⁾.

Однако, особенно интересным явился бы метод, исключающий необходимость тщательной отмычки волокнистого материала. Это возможно лишь при определении количества непрореагировавшей окиси меди, а не восстановленной закиси, как то предлагается Швальбе и другими авторами.

Новый метод основывается на известном способе объемного определения меди по De Häen Low, при котором медь, благодаря избытку иодистого калия, осаждается из раствора своей соли в виде нерастворимой иодистой меди. Реакция идет по уравнению:



при чем один атом меди освобождает один атом иода, который и оттитровывается гипосульфитом. Иодистая медь выпадает в осадок лишь частично.

Неполное осаждение иодистой меди объясняется ее значительной растворимостью в растворе иодистого калия. Однако, это обстоятельство не влияет на точность титрования иода, при помощи которого и производится определение медного числа. При наличии запаса необходимых растворов, которые могут сохраняться в течение нескольких недель, на самое определение приходится затратить всего $\frac{3}{4}$ часа.

Для работы необходим фелингов раствор, предложенный Швальбе, $\frac{1}{10}$ N раствор серноватисто-кислого натра (гипосульфит). Раствор гипосульфита лучше готовить в большом количестве и лишь после двухнедельного стояния фильтровать и устанавливать его титр по отношению к меди ²⁾.

¹⁾ Hägglund, „Chem. Betriebskontrolle für die Zellstoff- und Papierfabrikation“, Benesch, „Chem. Zeitung“ № 141, 1924.

²⁾ См. Тредуэль. «Аналитическая химия», т. II.

Установка титра фелингова раствора, необходимая для определения медного числа, производится лишь при возобновлении его запаса, следующим образом. 100 куб. см фелингова раствора кипятятся с 300 куб. см воды в литровой колбе точно в течение 15 минут. После охлаждения под водопроводным краном колба доливается водой до метки. Содержимое колбы хорошо перемешивается, после чего часть раствора фильтруется. Из фильтрата берется точно 200 куб. см раствора, который подкисляется значительным избытком соляной кислоты (иначе реакция не наступает; для подкисления необходимо приблизительно 20 куб. см разбавленной HCl) и туда же прибавляется 2 г иодистого калия или соответствующее количество его раствора. Выделившийся иод оттитровывается гипосульфитом в присутствии нескольких капель крепкого раствора крахмала, прибавляемого незадолго до обесцвечивания раствора. Число израсходованных кубических сантиметров гипосульфита дает титр фелингова раствора.

Для определения медного числа 5 г воздушно-сухой целлюлозы, влажность которой определяется отдельно, нагревается до кипения с 300 куб. см воды в вышеупомянутой колбе, после чего кипятится в течение 15 минут с 100 куб. см фелингова раствора, затем поступают как описано выше.

При нагревании колбы вместо асбестовой сетки рекомендуется применять медную пластинку, толщиной в 3—4 мм. При нагревании на маленьком пламени достигается спокойное и равномерное кипение.

Вычисление медного числа производится по следующей формуле:

$$\left[(T-t) \cdot \frac{1000-g}{200} \cdot \frac{100}{g} \right] \cdot 0,006357.$$

Пример: Для определения взято 5 г целлюлозы 10%-ной влажности, т.е. 4,5 г абсолютно-сухой.

Титр фелингова раствора T был 28,7 куб. см гипосульфита. Титр после определения $t=23,7$ куб. см. Следовательно на 200 куб. см фильтрата пошло 5 куб. см $\frac{1}{10} N$ раствора гипосульфита. Для точности надо ввести поправку g на объем, занимаемый целлюлозой; таким образом, содержание жидкости в колбе $1000-4,5$ или, округляя (такое приближение вполне допустимо), $1000-5=995$ куб. см. Следовательно, расход гипосульфита на 995 куб. см раствора составляет 24,88 куб. см. 4,5 г целлюлозы потребляют 24,88 куб. см гипосульфита, отсюда 100 г целлюлозы требуют 551,75 куб. см $Na_2S_2O_3$. 1 куб. см $\frac{1}{10} N$ гипосульфита соответствует 0,006357 г меди, следовательно 551,75 куб. см соответствует 3,497 г меди.

Наличие значительного количества фильтрата (около 1 литра) позволяет сделать несколько параллельных определений. Так как этот метод основан на относительном определении титров фелингова раствора до и после восстановления целлюлозой, то результаты определения не зависят от случайной нечистоты химических реактивов.

Б. К.