

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ J' МЕЖДУ ФАЗАМИ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ KBr, NaBr И KCl ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

С. К. Чирков и М. С. Шнее

Уральский филиал Академии Наук СССР

Настоящая статья представляет собой результат исследования распределения J' между фазами в системах: 1) KBr—KJ—H₂O; 2) NaBr—NaJ—H₂O и 3) KCl—KJ—H₂O в процессе изотермического испарения водных растворов, содержащих небольшие количества J'.

Эта статья принадлежит к серии работ, посвященных нами изучению распределения J' и Br' в сильвинитовых и карналлитовых системах, результаты исследования которых нами опубликованы в 1935—1937 гг. в журнале „Калий“³ и в „Журнале прикладной химии“.²

Распределение J' между фазами нами изучалось в процессе изотермического испарения насыщенных растворов (в шкафу-термостате) при 25°.

Результаты исследования сведены в табл. 1—6 и показаны на рис. 1—6. В таблицах и на рисунках показано изменение содержания иода в обеих фазах в зависимости от количества выпаренной воды (W). В таблицах дано содержание J' в жидкой фазе, найденное эксперимен-

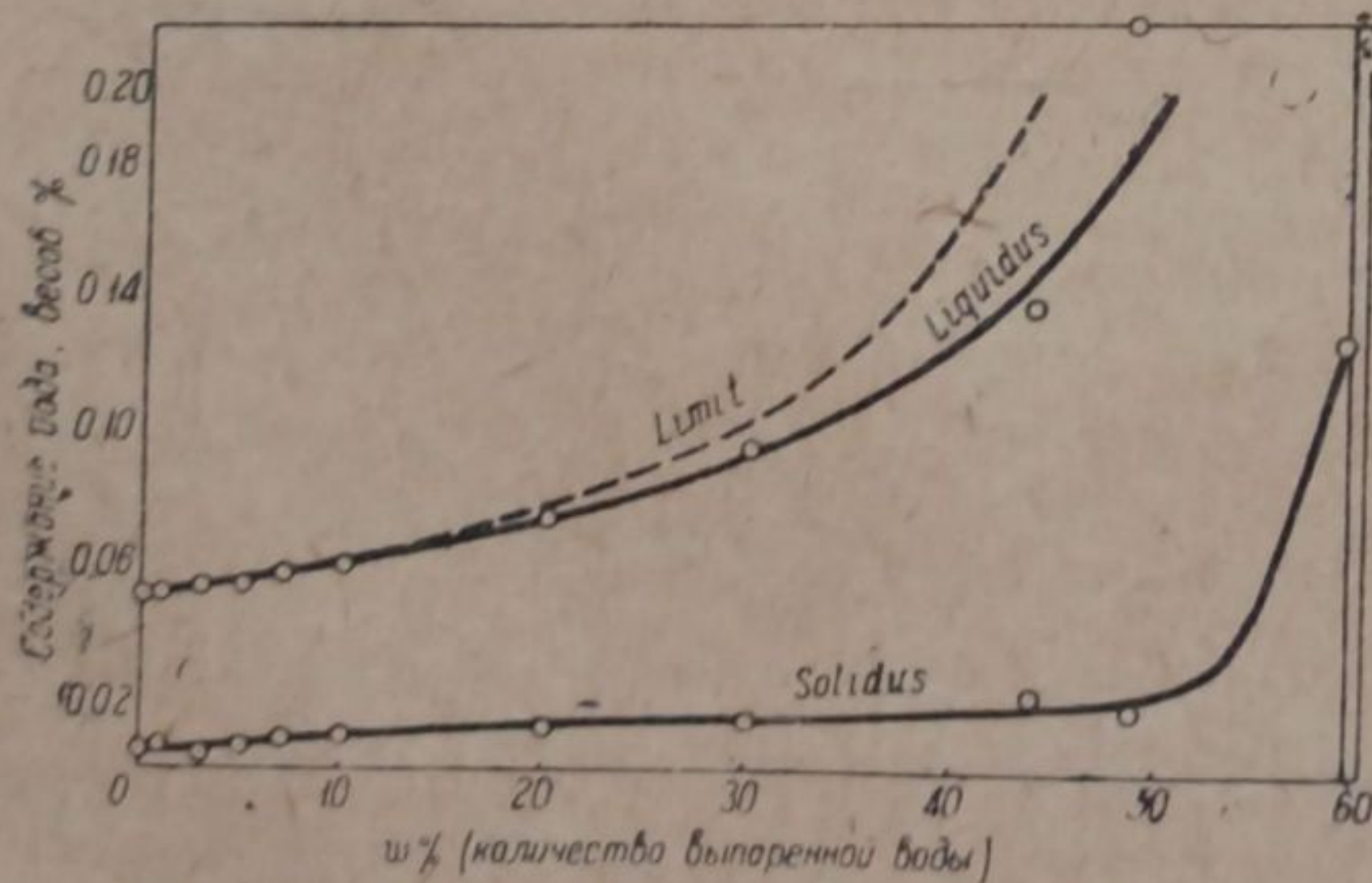


Рис. 1.

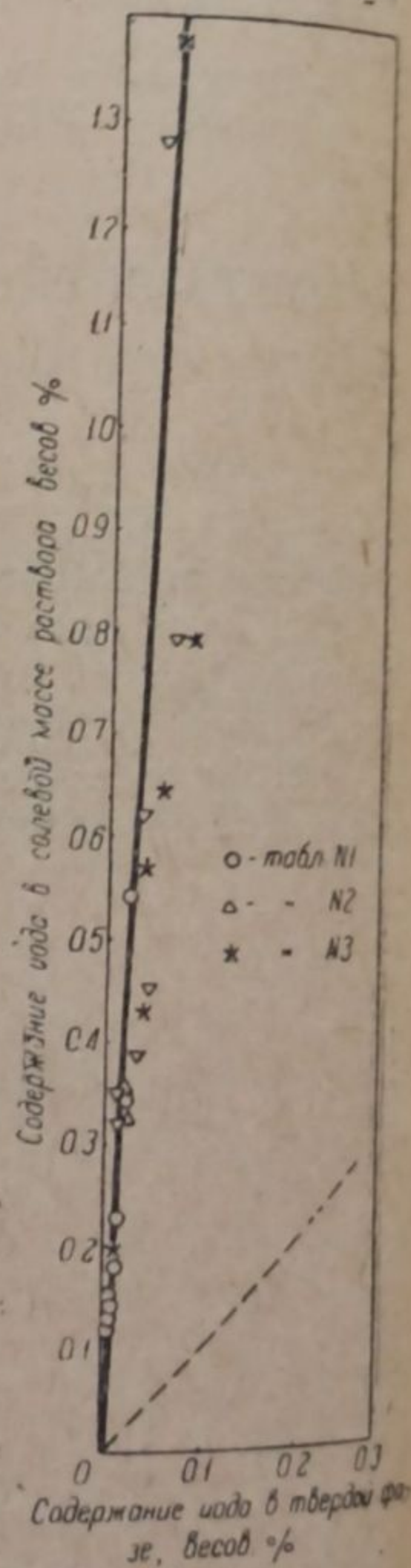


Рис. 2.

тально, и то предельное содержание (limit), которое должно было бы получиться при отсутствии изоморфизма между J' и Br' и J' Cl'.¹

В таблицах даны еще коэффициенты распределения:

$$K = \frac{J' \text{ в жидкой фазе}}{J' \text{ в твердой фазе}}$$

коэффициент изоморфного смешения:

$$I = \frac{J' \text{ в твердой фазе}}{J' \text{ в солевой массе раствора}}$$

Распределение J' в системе: KBr — KJ — H₂O показано в табл. 1, 2 и 3 и на рис. 1 и 2.

В табл. 1 сведены результаты исследования серии растворов, которые в исходном (насыщенном при 25°) состоянии содержали J' — 0.051%.
 В табл. 2 исходные растворы содержали J' — 0.119%.
 В табл. 3 исходные растворы содержали J' — 0.130%.

ТАБЛИЦА 1

Распределение вода в системе KBr — KJ — H₂O в процессе изотермического испарения растворов при 25°

№№ опытов	W — колич. выпаренной воды, в весов. %	Содержание J' в жидкой фазе, в весов. %		Содержание J' в солевой массе раствора, в весов. %	Содержание J' в твердой фазе, эксперимент. (по Шрейнемакерсу)	K	I	Примечание
		эксперимент.	limit					
1	0.0	0.051	0.051	0.126	0.005э	9.0э	0.05э	Во всех таблицах цифры, отмеченные знаком "э", найдены графической экстраполяцией
2	1.2	0.052	—	0.129	0.006	8.7	0.05	
3	3.3	0.054	—	0.132	0.004	13.5	0.03	
4	5.0	—	0.056	—	—	—	—	
5	5.1	0.055	—	0.135	0.006	9.2	0.04	
6	6.8	0.058	—	0.143	0.009	6.4	0.06	
7	10.0	—	0.061	—	—	—	—	
8	10.1	0.060	—	0.149	0.009	6.7	0.06	
9	19.6	0.073	—	0.181	0.012	6.1	0.07	
10	20.0	—	0.077	—	—	—	—	
11	30.6	0.093	—	0.228	0.014	6.6	0.06	
12	40.0	—	0.156	—	—	—	—	
13	43.7	0.137	—	0.338	0.022	6.2	0.07	
14	48.8	0.220	—	0.540	0.019	11.6	0.03	

На рис. 1 показано изменение содержания J' в процессе испарения растворов той серии, которая приведена в табл. 1.

Кривые изменения содержания J' в жидкой и твердой фазах (кривые liquidus и solidus) для других серий растворов в точности совпадают с показанными на рис. 1—2 кривыми, поэтому мы считаем возможным их здесь не приводить.

На рис. 2 показана „стабильная“ кривая распределения J' между фазами. На рис. 2 точки, отмеченные знаком ⊙, отвечают табл. 1, знаком △ — табл. 2 и знаком * — табл. 3. Отмеченные этими знаками точки определены экспериментальным путем.

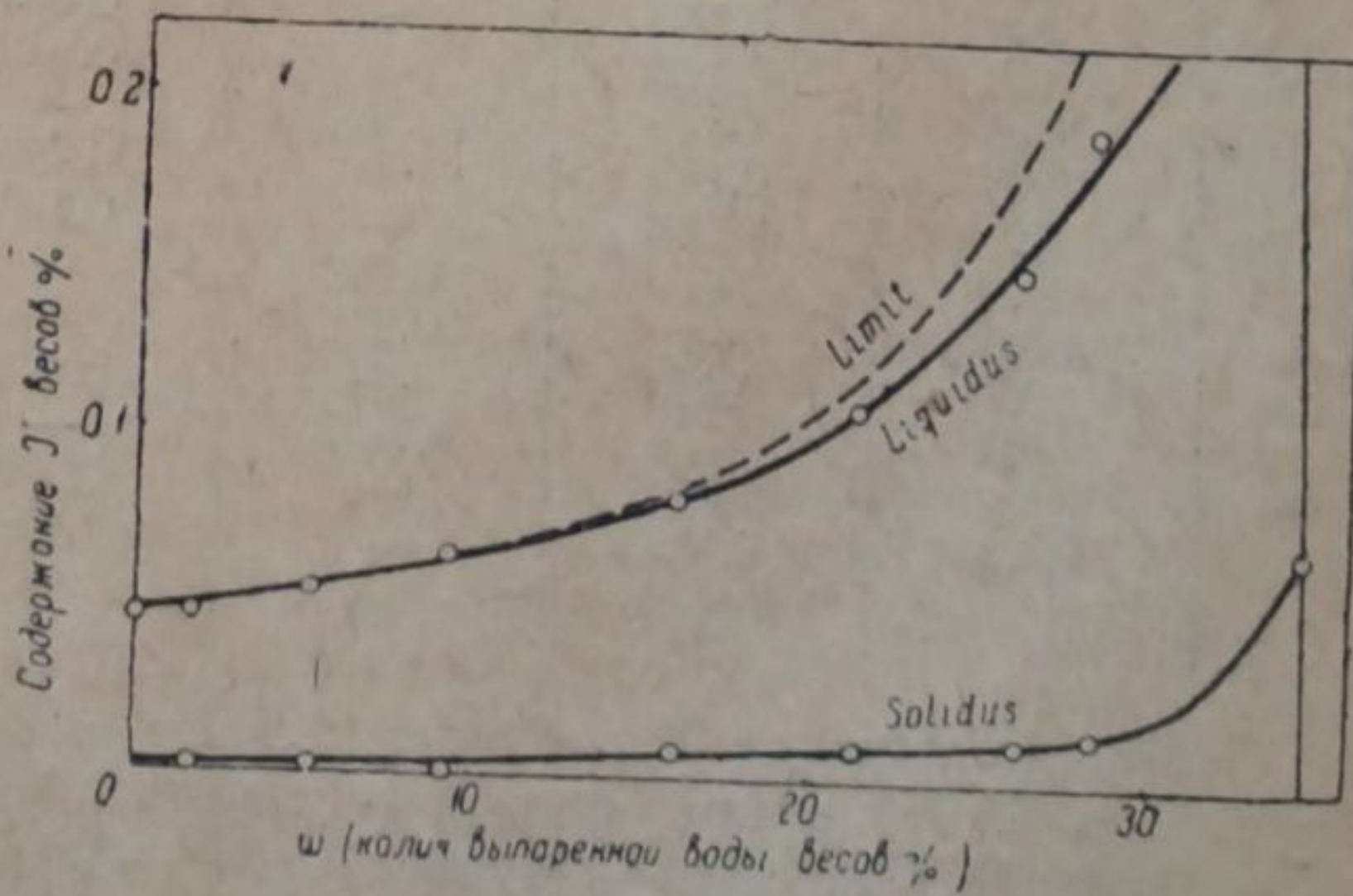


Рис. 3.

ТАБЛИЦА 2

Распределение воды в системе $\text{KBr} - \text{KJ} - \text{H}_2\text{O}$ в процессе изотермического испарения растворов при 25°

№№ опытов	W колич. выпаренной воды, в весов. %	Содержание J' в жидкой фазе, в весов. %		Содержание J' в солевой массе раствора, в весов. %	Содержание J' в твердой фазе, эксперимент. (по Шрейнемакерсу)	K	I
		эксперимент.	limit				
1	0	0.119	0.119	0.293	0.110 ₅	11.0 ₅	0.034 ₅
2	5.0	—	0.130	—	—	—	—
3	8.8	0.141	—	0.347	0.016	8.8	0.046
4	10.0	—	0.143	—	—	—	—
5	20.0	—	0.180	—	—	—	—
6	20.6	0.175	—	0.431	0.035	5.0	0.031
7	29.7	0.232	—	0.571	0.040	5.8	0.070
8	30.0	—	0.241	—	—	—	—
9	35.4	0.262	—	0.644	0.050	5.2	0.078
10	40.0	—	0.365	—	—	—	—
11	41.9	0.320	—	0.787	0.075	4.2	0.096
12	49.2	0.561	—	1.38	0.060	9.4	0.044
13	50.0	—	0.755	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 3

Распределение воды в системе $\text{KBr} - \text{KJ} - \text{H}_2\text{O}$, в процессе изотермического испарения растворов при 25°

№№ опытов	W колич. выпаренной воды, в весов. %	Содержание J' в жидкой фазе, в весов. %		Содержание J' в солевой массе раствора, в весов. %	Содержание J' в твердой фазе, эксперимент. (по Шрейнемакерсу)	K	I
		эксперимент.	limit				
1	0	0.130	0.130	0.319	0.012 ₅	10.8 ₅	0.04 ₅
2	1.2	0.131	—	0.322	0.013	10.1	0.04
3	2.6	0.133	—	0.327	0.017	7.8	0.05
4	5.0	—	0.142	—	—	—	—
5	5.6	0.142	—	0.349	0.020	7.1	0.03
6	6.0	0.143	—	0.349	0.016	8.9	0.05
7	10.0	—	0.156	—	—	—	—
8	12.5	0.157	—	0.386	0.031	5.1	0.03
9	19.9	0.184	—	0.453	0.039	4.7	0.03
10	20.0	—	0.196	—	—	—	—
11	30.0	—	0.263	—	—	—	—
12	30.2	0.250	—	0.615	0.033	6.0	0.05
13	40.0	—	0.398	—	—	—	—
14	40.2	0.321	—	0.795	0.058	5.5	0.07
15	45.9	0.519	—	1.277	0.042	12.1	0.03

Распределение J' в системе: $\text{NaBr} - \text{NaJ} - \text{H}_2\text{O}$ показано в табл. 4 и 5 и на рис. 3 и 4. В первой серии растворов (табл. 4) до испарения содержалось J' — 0.046 %, а во второй (табл. 5) J' — 0.192 %. Кривые солидуса и ликвидуса показаны только для первой серии (рис. 3).

Во второй серии эти кривые в точности совпадают с кривыми, показанными на рис. 3. „Стабильная“ кривая распределения J' в этой системе показана на рис. 4.

ТАБЛИЦА 4

Распределение иода в системе NaBr — NaJ — H₂O в процессе изотермического испарения растворов при 25°

№№ опытов	W колич. выпаренной воды, в ве- сов. %	Содержание J' в жидкой фазе, в весов. %		Содержание J' в солевой массе рас- твора, в расчете на 2-водн. соль, в весов. %	Содержание J' в твердой фазе, в рас- чете на 2-водн. соль, в весов. % (по Шрейне- макерсу)	K	I
		экспери- мент.	limit				
1	0	0.046	0.046	0.070	0.002 _э	23.0 _э	0.028
2	1.7	0.047	0.048	0.072	0.002	23.5	0.028
3	5.2	0.054	0.054	0.083	0.002	27.0	0.024
4	9.2	0.065	0.063	0.100	0.001	65.0	0.010
5	16.0	0.083	0.085	0.127	0.008	10.4	0.063
6	21.4	0.110	0.120	0.168	0.010	11.0	0.059
7	26.2	0.152	0.187	0.233	0.012	12.7	0.052
8	28.4	0.194	0.253	0.297	0.015	12.9	0.050

ТАБЛИЦА 5

Распределение иода в системе NaBr — NaJ — H₂O в процессе изотермического испарения растворов при 25°

№№ опытов	W колич. выпаренной воды, в весов. %	Содержание J' в жидкой фазе, в весов. %		Содержание J' в солевой массе раствора, в весов. %		Содержание J' в твердой фазе, в весов. % (по Шрейнемакерсу)		K	I
		экспери- мент.	limit	в расчете на 2-водн. соль	в расчете на без- водную соль	в расчете на 2-водн. соль	в расчете на без- водную соль		
1	0	0.192	0.192	0.294	0.397	0.010 _э	0.013 _э	19.2 _э	0.034 _э
2	1.25	0.194	0.199	0.297	0.401	0.019	0.026	10.2	0.064
3	1.26	0.199	—	0.305	0.411	0.011	0.015	18.1	0.036
4	3.2	0.212	0.211	0.324	0.438	0.015	0.020	14.1	0.046
5	4.8	0.214	0.223	0.327	0.443	0.016	0.022	13.4	0.049
6	10.1	0.263	0.270	0.403	0.543	0.034	0.046	7.7	0.084
7	24.6	0.579	0.637	0.885	1.20	0.070	0.094	8.3	0.079
8	26.3	0.673	0.796	1.03	1.39	0.064	0.086	10.5	0.062
9	29.2	1.062	1.210	1.63	2.19	0.088	0.119	12.0	0.054

На рисунках экспериментальные точки, отмеченные знаком ⊙, отвечают табл. 4, а отмеченные знаком ∇ — табл. 5.

Распределение J' в системе: KCl — KJ — H₂O показано в табл. 6 и на рис. 5 и 6.

В виду того, что степень изоморфного смещения ионов J' и Cl' в этой системе очень мала, содержание J' в исходном насыщенном растворе мы вынуждены были взять сравнительное высокое: 0.406%.

На рис. 5 показаны кривые ликвидуса, солидуса и предельная (limit), а на рис. 6 — кривая распределения.

При исследовании этих систем кристаллизаторы (в которых испарялся раствор) покрывались с внутренней стороны тонким слоем сплава из воска и парафина. Этот слой препятствовал образованию корки из солей, вследствие чего кристаллизация протекала только на дне кристаллизатора. Скорость кристаллизации была сравнительно небольшой: около 0.08 г воды с 1 мм поверх-

ТАБЛИЦА 6

Распределение воды в системе $KCl - KJ - H_2O$ в процессе изотермического испарения растворов при $25^\circ C$

№№ опытов	W колич. выпаренной воды, в весов. %	Содержание J' в жидкой фазе, в весов. %		Содержание J' в солевой массе раствора, в весов. %	Содержание J' в твердой фазе, эксперимент. (по Шрейнемакерсу)	K	I
		эксперимент.	limit				
1	0	0.406	0.406	0.551	0.010э	40э	
2	2.6	0.413	0.421	0.561	0.015	28	0.018э
3	5.5	0.418	0.438	0.568	0.010	42	0.027
4	9.2	0.433	0.464	0.589	0.020	22	0.018
5	10.7	0.460	0.473	0.625	0.017	27	0.034
6	25.1	0.603	0.617	0.819	0.030	20	0.027
7	39.0	0.849	0.863	0.153	0.032	27	0.037
8	54.0	1.481	1.523	2.010	0.045	33	0.028
9	59.7	2.340	2.760	3.120	0.050	47	0.022
							0.016

ности раствора в сутки. При такой скорости кристаллизации кривые солидуса во всех сериях растворов получались, в отличие от предыдущих систем,^{1,3} без подъема, без максимумов (рис. 1, 3 и 5). На диаграммах распределения (рис. 2, 4 и 6) экспериментальные точки, показывающие распределение J' между солевой массой раствора и твердой фазой, расположены почти все около „стабильных“ кривых распределения.

Отсутствие на кривых солидуса максимума или подъема, который наблюдается в начале кристаллизации,¹ и совпадение экспериментальных кривых распределения со „стабильными“ кривыми должно указывать на то, что в данных опытах скорость кристаллизации (скорость роста кристаллов) должна быть равна или меньше скорости диффузии

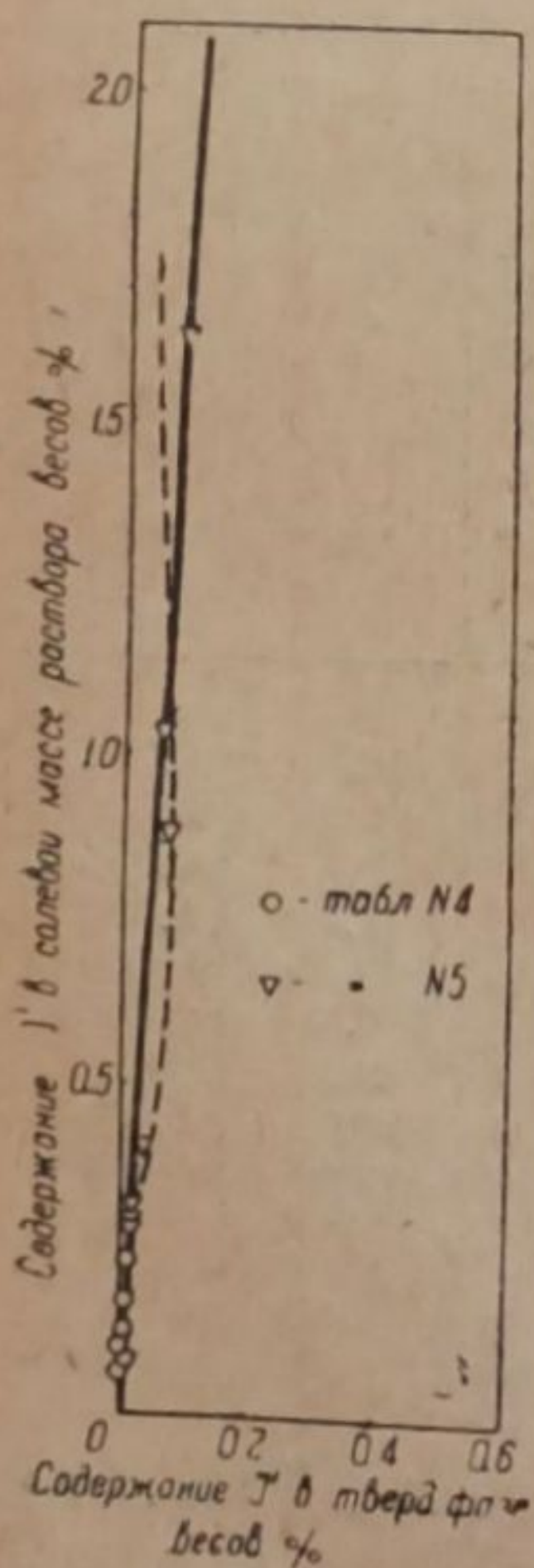


Рис. 4.

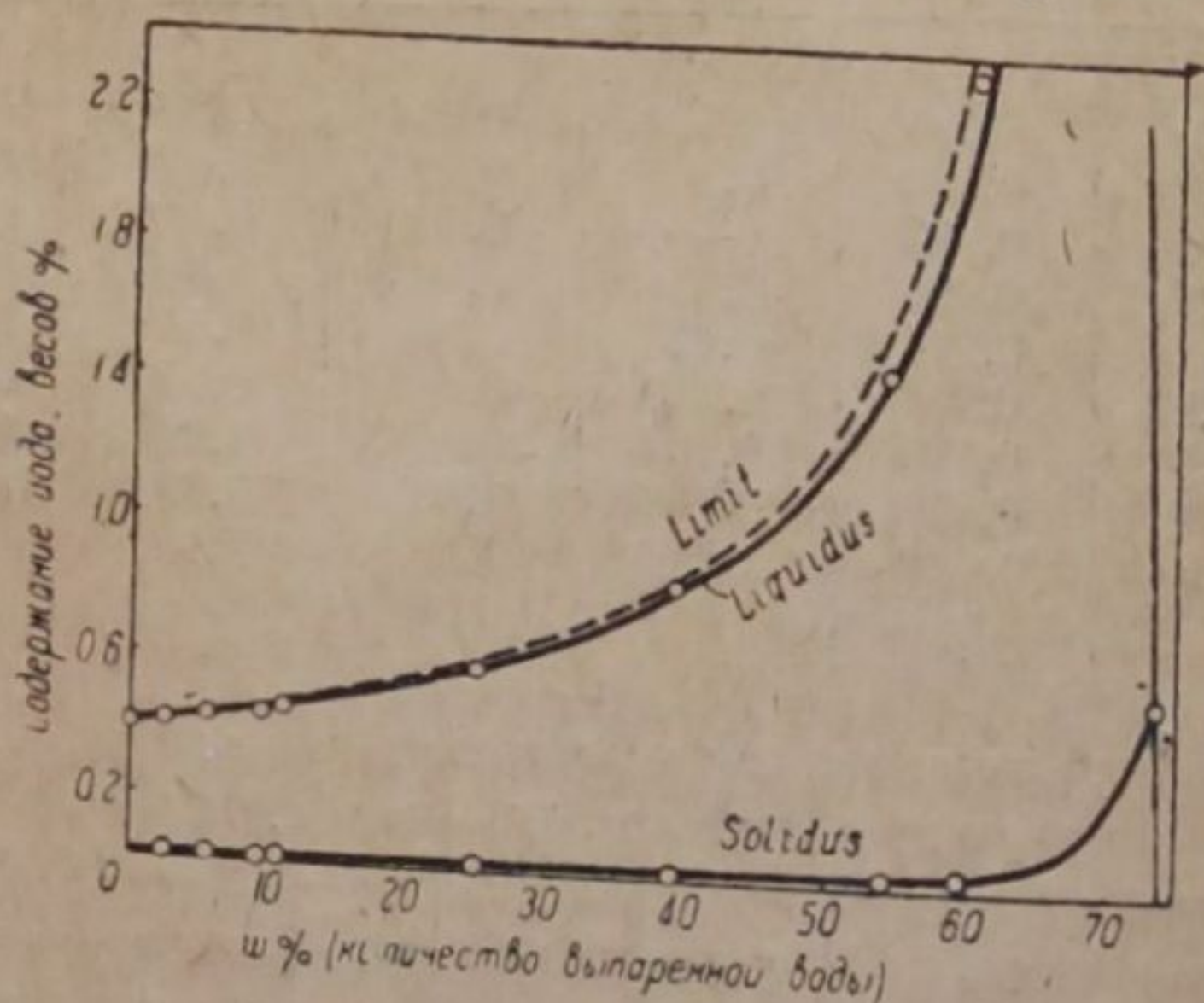


Рис. 5.

отрицательно адсорбированного компонента из контактного слоя в массу жидкой фазы, а положительно адсорбированного компонента из массы жидкой фазы в контактный слой.^{1,3}

В изученных системах в контактном слое отрицательно адсорбирован J' В системах $KBr - KJ - H_2O$ и $NaBr - NaJ - H_2O$ положительно адсорбирован Br' , а в системе $KCl - KJ - H_2O$ положительно адсорбирован Cl' .

Из диаграмм распределения следует, что в изученных системах, при содержании J' в солевой массе до 3%, «стабильные» кривые распределения практически не отличаются от прямых, выходящих из начала координат. Уравнения этих прямых («стабильных» кривых распределения) при 25° найдены следующие:

- a) для системы $KBr - KJ - H_2O$: $y = 27.5 \cdot X$; (1)
- b) для системы $NaBr - NaJ - H_2O$: $y = 29.8 \cdot X$; (2)
- c) для системы $KCl - KJ - H_2O$: $y = 52.6 \cdot X$. (3)

Выводы

1. Исследовано распределение J' в системах $KBr - KJ - H_2O$; $NaBr - NaJ - H_2O$ и $KCl - KJ - H_2O$, в процессе изотермического испарения растворов (при 25°), содержащих небольшие количества J' .
2. Кривые распределения J' между фазами, при содержании его в солевой массе раствора до 3%, практически можно считать прямыми линиями, выходящими из начала координат. Уравнения этих прямых показаны в тексте: (1), (2) и (3).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Чирков. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Труды УФАИ, вып. V, 1935. — 2. С. К. Чирков и М. С. Шнее. Распределение Br' в водно-карналлитовой системе. Ж. Пр. X. 12, 209 (1939). — 3. С. К. Чирков. Калий, 10, 19, 1935; 9, 25, 1936; 2, 36, 1936; 3, 35, 1936; 4, 15, 1937; 9, 21, 1937, и 10, 35, 1937.

Поступило в Редакцию
28 мая 1938 г.

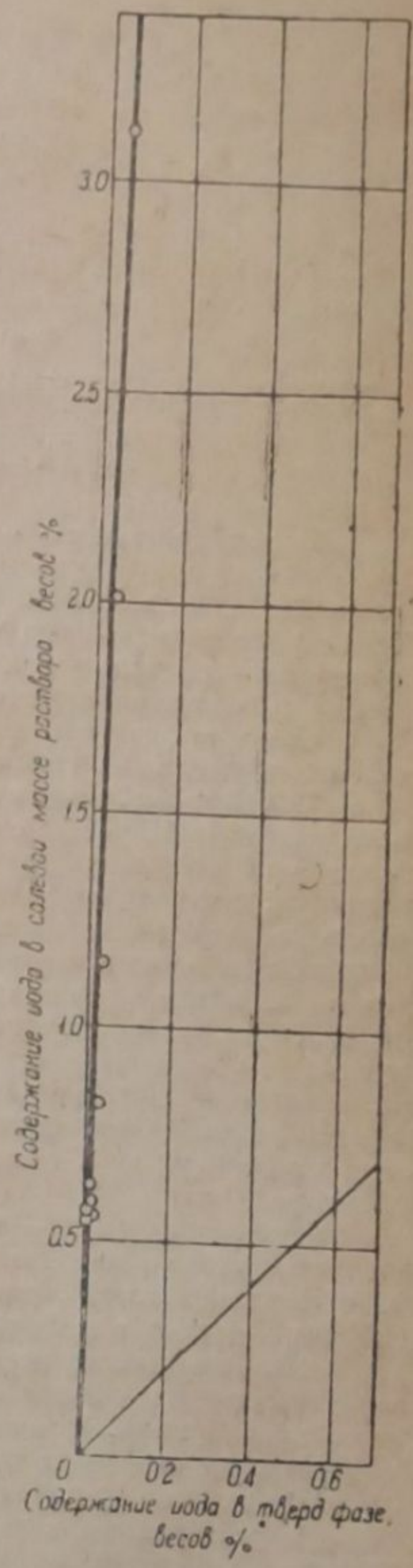


Рис. 6.

LA DISTRIBUTION DE J' ENTRE LES PHASES DANS LE PROCÈS DE LA CRISTALLISATION DE KBr , DE $NaBr$ ET DE KCl DES SOLUTIONS AQUEUSES

S. K. Čirkov et M. S. Schnee

1. On a étudié la distribution de J' dans les systèmes $KBr - KJ - H_2O$; $NaBr - NaJ - H_2O$ et $KCl - KJ - H_2O$ dans le procès de la vaporisation isothermique des solutions (à 25°) contenant de petites quantités de J' .
2. Les courbes de distribution de J' entre les phases, la teneur en J' dans la masse saline de la solution étant jusqu'à 3% peuvent être pratiquement considérées comme des lignes droites, qui sortent de l'origine des coordonnées. Les équations de ces droites sont montrées dans le texte: (1), (2) et (3).

К ХИМИИ ТИТАНА¹

XIII. О ВЫДЕЛЕНИИ ДВУОКИСИ ТИТАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

А. В. Памфилов, Е. Г. Иванчева и И. М. Соболева

Второй основной операцией в производстве двуокиси титана сернокислотным способом является выделение гидратизированной двуокиси из раствора, полученного после обработки исходного сырья серной кислотой. Эта операция обычно называется гидролизом. Предварительно раствор очищается отстаиванием от суспензированных примесей² и освобождается кристаллизацией при охлаждении от большей части сульфата железа, восстановленного в двухвалентное, проще всего прибавлением железной стружки.

Само выделение двуокиси титана из раствора в производственных условиях проводится в нескольких вариантах.

В условиях, соответствующих патенту Мекленбурга,³ к гидролизуемому раствору, содержащему 120—150 г в литре двуокиси титана, прибавляется так наз. зародыш, приготовляемый из части (приблизительно 5%) всего раствора осажждением щелочью. Эта часть раствора, вместе со взмученным в нем осадком, прибавляется к общей массе нагретого раствора. Этот способ под руководством его автора был проработан в Институте лаков и красок и затем в течение нескольких лет применялся на опытной установке в Ярославле. Но в последнее время эта установка перешла на работу применительно к патенту Блюменфельда,⁴ по которому полученный после разложения раствор предварительно концентрируется до содержания двуокиси титана порядка 200 г в литре, после чего он снова разбавляется выливанием в воду, взятую в количестве одной трети объема раствора, и при дальнейшем кипячении титан выделяется в осадок. В близких условиях проводит эту операцию и Ленинградский завод, но без предварительного концентрирования раствора.

Третий вариант — проведение гидролиза под давлением — применялся, насколько нам известно, только на демонтированной установке Ауэровского общества газокальцильных сетей и, как нам кажется, не представляет интереса. Некоторый опытный материал по этому способу имеется в работах Ашгенази и Гейзе⁵ и Зборовского и Гермогеновой.⁶

Мы не касаемся некоторых специфических условий выделения двуокиси титана, в частности ее совместного осаждения с прибавляемыми в виде солей металлами группы щелочных земель, оседающих совместно в виде сульфата, или осаждения на последних, вводимых в раствор в качестве субстрата.

Выделение двуокиси титана кипячением водных растворов сульфата в широких пределах варьирования концентраций в круглых цифрах от 1 до 100% и кислотности детально изучено Хиксоном и Плехнером.⁷ Эти авторы работали с совершенно не содержащим железа водорастворенным основным сульфатом титана состава $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, который они приготовляли, исходя из тетраоксида. Прибавлением свежесосажденной гидратизированной двуокиси или серной кислоты варьировалось соотношение концентраций и кислотность раствора. Эту последнюю они характеризуют кислотным фактором, подразумевая под этим термином отношение избытка серной кислоты, выраженное в процентах, при расчете на связывание кислоты двуокисью титана в средний сульфат к процентному содержанию двуокиси титана в данном растворе. В их опытах этот кислотный фактор варьировал от 0.1 до 2.9. В данной, как и в нашей предыдущей работе,¹ мы характеризуем кислотность также кислотным фактором, но рассчитывая его существенно иначе, так, как это принято у нас на производстве. А именно, кислотным фактором мы называем отношение так наз. активной кислоты к содержащейся в растворе двуокиси титана. Активной кислотой называется вся кислота и сульфат-ион раствора, кроме связанного с железом и другими примесями. Мы считаем второй способ расчета более удобным. Следует иметь в виду, что численное выражение кислотного фактора обоими способами существенно различно. Пожалуй, наиболее своеобразным из найденных Хиксоном и Плехнером фактов является отсутствие пропорциональности между концентрацией двуокиси титана в растворе и ее количеством, переходящим в осадок за определенный промежуток времени. При всех прослеженных ими факторах кислотности для данного фактора кислотности при изменении концентрации двуокиси титана имеет место минимум процента осаждения; затем с увеличением концентрации — максимум, после чего с дальнейшим увеличением концентрации выход более или менее резко падает, в более кислых растворах спускаясь ниже первого минимума. В круглых цифрах этот минимум лежит между концентрациями двуокиси титана в исходном растворе от 3 до 6%, а максимум

в пределах от 4 до 90%. Оба сдвигаются в сторону меньших концентраций с увеличением кислотного фактора. При данном факторе кислотности ход кривых количества, выделяющегося в осадок двуокиси титана, по времени для разных концентраций существенно различен. Они близки к возрастающей во времени прямой для крайних концентраций; имеют S-образную форму с заметным индукционным периодом для концентраций, дающих максимумы выхода или близких к нему; и, наконец, для концентраций, дающих максимумы, обнаруживают максимум через $1\frac{1}{2}$ —2 часа гидролиза, после чего выход уменьшается, обнаруживая нерезкий минимум. Эти соотношения сохраняются для всех факторов кислотности, сдвигаясь и несколько видоизменяясь в зависимости от него. Из растворов содержит сульфат-ион, предположительно в виде титанил-сульфата. Нами в более узких пределах наших опытов таких соотношений, ясно выраженных, не обнаружено. Данные Шибера и Плехнера несколько дополнены и обработаны Уорком, Тувинером и Глостером,⁸ число сульфат-иона в растворе и кислотный фактор, что дает им возможность подбирать эквивалентные растворы, т. е. растворы, дающие одинаковый выход. Работа Парсонса и Каглиоти,⁹ в общем подтверждая данные американских авторов, подчеркивает предполагают некоторое равновесие между ионо- и коллоидно-растворенными частями и отдают существование для образующейся при последующей прокатке структуры осадка гидролиза по Мекленбургу коротко изложены Жуковой.¹⁰ Больше данных в цитированной работе Зборовского и Гермогеновой и Гермогеновой и Шур,¹¹ но они носят в большей степени качественный характер, уступая предыдущим работам, которых они, по видимому, не принимают во внимание. Последние три работы, в отличие от первых, проведены с растворами сульфата титана, а с растворами, полученными от разложения титаномагнетитов или другого исходного сырья.

Недавно Верховский,¹² разбирая вопрос о возможности получения двуокиси титана из половой настывки электрических печей Миге при термическом получении окиси алюминия из бокситов, касается процесса выделения двуокиси и высказывает ряд неверных суждений. Так, он делает вывод, что двуокись титана, полученная гидролизом хлорида, всегда имеет серовато-желтый цвет от примеси железа. Это неверно, и, в частности, нашей лабораторией было показано,¹³ что именно гидролизом хлорного титана можно получить двуокись титана большей белизны, чем получаемая обычно из сернокислых растворов. Приведенная автором кроющая способность его продукта, равная 300—400, по видимому, выражена в квадратных сантиметрах поверхности, закрываемой 1 г пигмента, завышена абсолютно и по отношению к свинцовым белилам.

Далее нам кажется, что в примере гидролиза имеется некоторое недоразумение. Автор пишет, что при концентрации 130 г двуокиси титана в литре и кислотном факторе 2.1 он получил в осадке через 4 часа кипячения 92—93% содержащейся в растворе двуокиси титана. Хиксон и Плехнер, с данными которых оперирует в этом же месте своей статьи автор, в близких условиях с фактором кислотности 2.06 и 10% двуокиси титана в литре за указанный период времени получили в осадке 1.6% двуокиси титана и притом в виде водорастворимой соли, по всей вероятности состава, как они считают, $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$. По принятым американскими авторами расчетам, кислотный фактор 2.1 соответствует очень высокой кислотности раствора, далекой от производственных условий. В опыте Верховского это соответствует 27.3% свободной серной кислоты и кислотному фактору по принятому нами расчету, равному 4.1.

В наших опытах, в условиях Блюменфельда, дающих, вообще говоря, лучшие выходы, чем простое кипячение раствора, при таком кислотном факторе выделение осадка или не идет, или в отдельных случаях осадок образуется с выходом меньшим 50%.

Опытная часть

Изучая процесс выделения двуокиси титана, мы сравнили способ его проведения с зародышем применительно к патенту Мекленбурга и без зародыша применительно к патенту Блюменфельда, с точки зрения пределов их применимости, выхода и качества получающегося продукта. Эти два способа имеют наибольший практический интерес. Противопоставляя способ выделения титана с прибавлением зародыша беззародышевому способу, следует иметь в виду, что такое противопоставление — условно. Весьма вероятно, что получаемые для осаждения растворы имеют в основном коллоидный характер и содержащаяся в них двуокись титана находится не в состоянии истинного раствора, а пептизирована. Поэтому и процесс выделения двуокиси титана правильнее рассматривать не как реакцию гидролиза, а как коагуляцию. Для выделения из раствора двуокиси титана необходимо создание коагуляционных центров,

что достигается в способе Мекленбурга внесением в виде специально полученного осадка, а в способе Блюменфельда предварительным получением более агломерированных частиц, образующихся в растворе при его упаривании. Очевидно, в условиях высокой концентрации и кислотности раствора явная коагуляция не идет, и она начинается только при разведении сконцентрированного раствора водой. Таким образом предварительное образование зародыша имеет, по существу, место и в условиях работы по Блюменфельду. Процесс скрытой коагуляции отмечается по кривым парциальных удельных объемов Тувинера, Уорка и Глостера для длительно стоявших растворов сульфата титана. С течением времени в этих растворах можно заметить и явную коагуляцию, проявляющуюся в помутнении раствора. Такие старые растворы дают в отношении цифровой характеристики процесса выделения титана иные результаты, чем растворы свежеприготовленные. Легко убедиться также, что выделение титана непосредственным кипячением раствора дает худшие результаты, чем предварительное концентрирование с последующим разведением. Нам приходилось наблюдать типичное гелеобразование при хранении заводского раствора, предназначенного для гидролиза. Этот гель не растворялся в воде и серной кислоте при обыкновенной температуре, при нагревании же переходил в гомогенную по внешнему виду систему. Материалом для работы служили большей частью растворы, полученные нами разложением титаномагнетитового концентрата серной кислоты в условиях, описанных в предыдущей работе. Часть опытов проведена с растворами, полученными на заводе после разложения концентрата, проведенного в производственной установке. И, наконец, значительное количество опытов поставлено с растворами, полученными из гидратизированной заводской двуокиси титана, после обработки ее серной кислотой в условиях, соответствующих разложению концентрата. Концентрации полученных после разложения растворов обычно отвечали таковым, применяемым в патенте Мекленбурга, т. е. были равны 120—150 г TiO_2 в литре или были несколько ниже. Растворы полученные из ильменита, разумеется, содержали одновременно в растворе и железо, которое, обычно, перед гидролизом, как это и принято, восстанавливалось в двухвалентное и в главной своей массе отделялось кристаллизацией при охлаждении. Остающееся его количество в растворе порядка 25—30 г в литре, частично адсорбируясь при выделении двуокиси титана, обуславливало желтоватый цвет выделяющегося осадка, особенно выявляющийся не у свежесажженного, а у высушенного и прокаленного продукта. Кстати сказать, наши производственные препараты двуокиси титана имеют вообще если не ясно заметную желтизну, то во всяком случае пониженную белизну, что обусловлено повышенным содержанием в них железа. Высказывалось предположение, что окраска двуокиси титана обуславливается не железом, а присутствием соединений хрома и ванадия. Однако спектроскопический анализ производственных образцов метатитановой кислоты и двуокиси титана, проведенный по нашей просьбе С. А. Боровиком в Биогеохимической лаборатории Академии Наук, показал отсутствие в них указанных элементов. Осадки, полученные из растворов метатитановой кислоты, обладают большей белизной. Процесс осаждения проводился нами, по возможности, близко к заводским условиям в тех опытах, где эти условия специально не варьировались, нормально в течение времени от 3 до 5 час. Для условий Блюменфельда выдерживался принятый у нас на производстве график постепенного поднятия температуры. Обычно гидролиз проводился при механическом перемешивании в фарфоровом стакане при нагревании на масляной бане с поддержанием постоянного объема и при температуре 102—106°.

Способ Мекленбурга

Для гидролиза применялись растворы с содержанием от 40 до 150 г двуокиси титана в литре. Зародыши готовились нейтрализацией по метилоранжу при 80—85° части гидролизуемого раствора 20% раствором едкого

калия. Получающаяся сероватая суспензия выдерживалась при указанной температуре в течение 15 мин. и затем вводилась в гидролизуемый раствор. Мы при увеличении этого количества, не повышая заметно выхода, отрицательно влияем на цвет осадка. После прибавления зародышей 5% гидролизуемого раствора, так как 102—106°, обычно, в течение 5 час. и затем быстро охлаждался до комнатной температуры. Помутнение раствора становилось заметным минут через 20. Отстоявшийся в течение суток раствор анализировался, осадок декантировался до отсутствия качественной реакции на железо с роданидом аммония, фильтровался, высушивался при 100° и прокаливался в электрической печи в течение 2 час. при 800°.

Способ Блюменфельда

Полученные, как выше, растворы после разложения предварительно концентрировались выпариванием. Опыты были проведены с растворами, содержащими от 160 до 270 г двуокиси титана в литре. Кислотный фактор менялся от 2.1 до 4.3, а процент активной кислоты от 31 до 38. Гидролизуемый раствор, нагретый до 94°, приливался в течение 16 мин. в воду в количестве одной трети взятого для гидролиза раствора и нагретую до 91°. К концу этого периода температура поднималась до 102° и затем поддерживалась в течение 5 час. в интервале 105—107°. Заметный осадок в этих условиях начинал образовываться приблизительно через 45—50 мин. Дальнейшая обработка осадка проводилась так же, как и в предыдущем случае.

Обсуждение результатов

Опыты, сведенные в табл. 1 и 2, позволяют сделать следующие выводы. Общие для обоих методов:

1. При неизменной концентрации двуокиси титана в растворе увеличение кислотного фактора вызывает уменьшение выхода. Это особенно заметно для способа Блюменфельда.

2. Одного кислотного фактора недостаточно для полной характеристики кислотности раствора; необходимо еще учитывать процентное содержание активной кислоты, которое не должно превышать 35—36%. Растворы с малым кислотным фактором, но с большим содержанием активной кислоты, дают малые выходы.

3. При увеличении кислотности раствора и уменьшении концентрации двуокиси титана получается продукт меньшей кроющей способности.

Выводы специфические для отдельных способов:

1. В способе Мекленбурга при неизменном кислотном факторе при уменьшении концентрации двуокиси титана в растворе выход увеличивается. Такая зависимость неясна в способе Блюменфельда.

2. Способ Мекленбурга применим в довольно широком диапазоне кислотности. И при кислотном факторе несколько выше 4 получаются выходы порядка 95%.

В растворах более разбавленных, чем обычные (менее 120 г TiO_2 в литре) получаются достаточно хорошие результаты и при кислотном факторе порядка 5—6. Поэтому следует считать несправедливыми возражения Жуковой по поводу соответствующих указаний патента.

3. Способ Блюменфельда дает хорошие выходы для кислотного фактора не выше 2.7—2.8.

4. Цвет и внешняя форма продукта лучше при способе Блюменфельда.

В условиях, соответствующих способу Блюменфельда, при не слишком высоком кислотном факторе можно с достаточно хорошими результатами проводить гидролиз и с растворами значительно меньшей концентрации, чем это рекомендуется по этому способу. Насколько нам известно, Ленинградский завод проводит гидролиз в близких условиях, но без предварительного формо-

вания зародышей нагреванием раствора при его упаривании. Если к этому еще учесть, что, по данным цитированных выше американских авторов, при определенном соотношении двуокиси титана и кислотности можно перевести в осадок практически весь титан без специальной подготовки раствора, то приходится прийти к выводу, что условия подготовки раствора к коагуляции пока недостаточно ясны и подбираются для отдельных участков чисто эмпирически. Очевидно, следовало бы подобрать какой-нибудь коллоидный критерий для характеристики раствора с точки зрения его готовности к коагуляции.

Если, вместо приготовления зародыша отдельно, соответствующее количество щелочи прибавить непосредственно к предназначенному для осаждения раствору, то эта прибавка не дает заметных результатов. Ускоряющая роль имеющихся в растворе зародышей на ход образования осадка отмечается Парравано и Каглиотти, а также Лигорио и Уорком.

Ее можно иллюстрировать приведенными в табл. 3 опытами, проведенными параллельно с зародышами и без него. В этих растворах, содержащих в литре

ТАБЛИЦА 1

Осаждение с „зародышем“

№№ по пор.	TiO ₂ , г/л	Fe, г/л	Активная кислота		Кислотный фактор	Продолжитель- ность осажде- ния, в час.	Выход TiO ₂ в %	Кроющая спо- собность, в см ² /г
			г/л	%				

Раствор из концентрата

1	130	21	322	23.3	2.5	2	95	205
2	107	38	300	22.8	2.8	4	95.8	120
3	150	29	437	31.2	2.9	5	98.5	183
4	107	34	408	30	3.8	4.5	95	117
5	123	48	504	34.5	4.1	5.5	98	183
6	120	31	512	36.5	4.3	5	84	160
7	139	18	590	40	4.2	5	67.6	135
8	103	33	545	—	5.3	5	49	—
9	72	—	380	—	5.3	8	62	—
10	42	—	225	26.2	5.4	5	95.7	160
11	40	—	200	—	5	8	95	—
12	55	—	415	—	7.6	8	71	128

Раствор из метатитановой кислоты

13	96.5	—	300	—	3.1	8	97	72
14	66.4	—	266	—	3.4	9	94.5	214
15	6.2	—	223	—	3.6	6	88	107
16	63	—	227	—	3.6	8.5	94	98
17	59	—	224	—	3.8	6	88	78
18	59	—	224	—	3.8	10	98	125
19	54	—	227	—	4.2	7	87	70
20	48	—	226	—	4.7	5	76	58
21	40	—	200	—	5	8	95	251
22	44	—	229	—	5.2	5	88	64
23	55	—	385	—	7.0	4	40	216
24	51	—	377	—	7.4	8	93	—

ТАБЛИЦА 2
Осаждение без зародыша

№№ по пор.	TiO ₂ , г/л	Fe, г/л	Активная кислота		Кислотный фактор	Время гидролиза, в час.	Выход, в %	Кроющая спо- собность, в см ² /г
			г/л	%				

Из титаново-магнетитового концентрата

1	284	108	607	36.2	2.1	5	95	300
2	190	23	471	31	2.5	3	95	263
3	273	39	666	38	2.4	4	Не идет	—
4	273	39	666	38	2.4	13	45.4	160
5	228	46	580	36.7	2.5	5	98	321
6	220	31	515	34.4	2.8	6	87	245
7	183	42	510	34.2	2.8	5	90	185
8	175	44	525	35	3.0	5	69.8	160
9	270	70	1105	—	4.1	5	Не идет	—

Раствор из метатитановой кислоты

10	201	—	434	—	2.2	10	93	—
11	204	—	452	—	2.2	5	94	80
12	195	—	426	—	2.2	8	87	78
13	185	—	403	—	2.2	7	84.6	76
14	194	—	449	—	2.3	8	87	102
15	225	—	544	—	2.4	5	82	—
16	163	—	456	—	2.8	8	56	76

150 г двуокиси титана, 29 г железа, 473 г активной кислоты с кислотным фактором 2.9 и содержанием активной кислоты — 31%. Во время процесса обычного осаждения брались в течение 5 час. каждый час пробы и анализировались на содержание двуокиси титана. Большая скорость процесса гидролиза с зародышем, особенно в первых стадиях процесса, достаточно ясна.

В наших таблицах мы даем величины кроющей способности, определенные криптометром Пфунда и выраженные в квадратных сантиметрах на грамм, т. е. показывающие, сколько квадратных сантиметров черной поверхности можно сполна закрыть, до исчезновения темного тона фона, одним граммом сухого пигмента, затертого с маслом до малярной консистенции. Как видно из таблиц, эти цифры весьма сильно варьируют в отдельных случаях, отличаясь друг от друга в 5 раз. Мы не беремся на их основании делать какие-либо вполне определенные выводы о качестве получающихся продуктов в отношении его кроющей способности. Дело в том, что методика определения кроющей способности вообще недостаточно разработана и не дает вполне надежных результатов. В данном же случае дело осложняется еще тем, что получающийся продукт имеет более или менее интенсивно выраженную желтую окраску, почему его кроющая способность не может сравниваться с таковой чисто белых пигментов. Поэтому, повторяем, приводимые величины кроющей способности мы рассматриваем как довольно условные.

Вопрос о зависимости кроющей способности от условий образования осадка особенно подробно разобран Лигорио и Уорком.⁸ Они характеризуют кроющую способность по данным определений в турбидиметре по отношению

ТАБЛИЦА 3

Ход выделения осадка во времени

№ по пор.		Время отбора проб от начала опыта, в час.						Примечания
		1	1.5	2	3	4	5	
1	Выделено	12	17	22	50	67	84	Без зародыша 5% зародыша
2	TiO ₂ , %	23	32	48	81	90	98	

к мутности стандартных образцов. Этот метод в последнее время часто применяется в американской литературе, и Данном¹⁴ было сказано, что эта, нефелометрически определенная, мутность суспензии пигмента легко может быть пересчитана на его кроющую способность.

Указанными авторами показано, что кроющая способность для образцов, полученных из раствора с зародышем, всегда выше и практически не зависит от соотношений двуокиси титана и серного ангидрида в растворе. Мутность же образцов, полученных без зародыша, значительно ниже и зависит от соотношений серного ангидрида и двуокиси титана, обнаруживая при известном соотношении максимум. Мы, как указывали выше, такой определенной зависимости дать не можем и еще раз отмечаем, что повышенная кроющая способность может зависеть в данном случае не столько от благоприятной структуры, сколько от загрязнений.

Образцы, для которых приведены в табл. 1 и 2 величины кроющей способности, полученные из концентрата, практически все имеют желтоватый оттенок, почему и неудивительны отдельные весьма высокие величины кроющей способности.

Из образцов, полученных из метатитановой кислоты и выделяющихся по своей кроющей способности, два (оп. 14 и 21, табл. 1) успели при прокатке перейти в рутил. Они имеют желтоватый цвет. Возможно, этим обусловлена их высокая кроющая способность. Для образца 23 табл. 1 мы не имели возможности получить рентгенограмму.

Заключение

Если в отношении выхода продукта, направления влияния на него кислотности и концентрации раствора (последнее условно) оба сравниваемые способа и не обнаруживают существенных отличий, то все же между ними следует отметить и существенные расхождения. Способ Мекленбурга, вообще говоря, применим к более кислым растворам, протекает скорее во времени и не требует предварительной выпарки, операции все же достаточно громоздкой. В этом отношении он имеет преимущества.

Однако весьма существенно, что белизна осадка, получаемого в условиях Блюменфельда, выше, чем в условиях Мекленбурга. Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что при приготовлении зародышей нейтрализацией части раствора щелочью создаются благоприятные условия для попадания в осадок железа. В самом деле, в ряде наших опытов при сравнении продуктов, полученных обоими способами из растворов метатитановой кислоты, т. е. не содержащих заметных количеств железа, белизна прокаленных осадков, определявшаяся ступенчатым фотометром Пульфриха, колебалась около 90 и практически не отличалась в зависимости от способа получения. Для растворов же, полученных из титаномagnetита, т. е. содержащих железо, белизна была значительно ниже, спускаясь до 70 и, вместе с тем, нередко осадок, полученный по способу Мекленбурга, имел в параллельных опытах белизну на 5—10% меньше, чем осадок, полученный без зародышей. Это обстоятельство нам кажется решающим в пользу

методов, не связанных с отдельным получением зародышей. Вместе с тем, как указывалось выше, осадок, полученный по способу Блюменфельда, имеет характерную крупчатую форму, более целесообразную с точки зрения производственников.

В отдельных частях работы принимали участие В. В. Алеева и О. К. Краузе.

Выводы

1. Дана сравнительная характеристика обоих основных производственных методов выделения двуоксида титана зародышевого и беззародышевого.
2. Показана большая целесообразность беззародышевого способа, обусловленная большей белизной получаемого по этому способу продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сообщение XII: А. В. Памфилов, Е. Г. Иванчева, В. В. Алеева, И. М. Соболева, Ж. Пр. X, 11, 631 (1938). — 2. А. А. Миллинский, Ж. Хим. Пр., 13, 1098 (1936). — 3. W. Mecklenburg. Amer. пат. 1 758 528 (1930). — 4. I. Blumenfeld. Amer. пат. 1 504 669 (1924). — 5. P. Askenazy и K. Heise. Z. Anorg. Ch., 196, 257 (1931). — 6. М. Э. Зборовский и Е. В. Гермогенова, Труды ИМСа, вып. 68, 41 (1935). — 7. A. W. Nixon и W. W. Plechner. Ind. Eng. Ch., 25, 262 (1925). — 8. L. T. Work, S. B. Twiner и A. I. Gloster. Ind. Eng. Ch., 26, 1263 (1926); также C. Ligorio и L. T. Work. Ind. Eng. Ch., 29, 213 (1937). — 9. N. Ruggavano и V. Caglioti. Gazz. 64, 429 (1934); сокращенное изложение: Ch. Ind. (I. Ealy), 17, 141 (1935). — 10. А. Д. Жукова, Ж. Хим. Пр., № 8, 17 (1932). — 11. Е. В. Гермогенова и С. И. Шур, Труды ИМСа, вып. 68, 63 (1935). — 12. С. Е. Верховский, Ж. Пр. X, 11, 12 (1938). — 13. А. В. Памфилов, В. Е. Киселева, Г. В. Миллинская, Ж. Пр. X, 11, 621 (1938). — 14. E. I. Dunn. Ind. Eng. Ch., Anal. Ed., 4, 191 (1932).

Поступило в Редакцию
15 июля 1938 г.

LA CHIMIE DU TITANE

XIII. LE DÉGAGEMENT DU BIOXYDE DE TITANE DES SOLUTIONS DE SULFATES

A. V. Pamfilov, E. G. Ivančeva et I. M. Soboleva

1. On donne une caractéristique comparative des deux méthodes industrielles fondamentales servant à dégager le bioxyde de titane embryonnaire et non-embryonnaire.

2. On démontre que la méthode non-embryonnaire est plus conforme au but à cause d'une plus grande blancheur du produit obtenu d'après cette méthode.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ВЫМОРОЖЕННЫХ РАССОЛОВ
МОРСКОГО ТИПА

Д. М. Корф и Н. А. Захарова

Институт галургии

В известных нам исследованиях вязкости соляных растворов неоднократно упоминалось о том значении, которое имеет вязкость для некоторых процессов химической технологии.

К таковым можно отнести процессы, связанные с получением солей из морской воды методом бассейнизации, а также процессы искусственной выпарки рассолов. Как в том, так и в другом случае в формулы, определяющие падение напора жидкости при транспортировании ее по трубам, теплопередачу и др., вязкость входит как весьма важный элемент. Отсюда понятен тот интерес к вязкости, который проявляют не только исследователи, но и практики.

Данное исследование производилось с целью дать основные данные по вязкости рассолов, получающихся в процессе вымораживания морской воды.

В качестве объектов исследования были предложены несколько рассолов, являющихся маточником после вымораживания морской воды при температурах: -1.8 , -5.6 , -10.5 и -15.0° .

Состав и температуры вымораживания рассолов определялись предложенной технологической схемой получения поваренной соли на Дальнем Востоке.³

При исследовании синтезированных рассолов пришлось столкнуться с значительными экспериментальными трудностями; в частности, наиболее затруднительным было определение вязкости при температурах ниже 0° , так как в литературе в весьма слабой степени освещен этот вопрос.

Из числа исследований над раствором, содержащим несколько солей, необходимо отметить определение вязкости морской воды, проведенное Krümmel и Ruppin¹ при температурах 0, 1, 2, 5, 25, 30° .

Методика исследования

Из ряда существующих методов определения вязкости нами был выбран метод, основанный на определении скорости истечения через капилляр исследуемой жидкости и жидкости с известной вязкостью. Для подсчета вязкости на основании полученных экспериментальных данных нами применялось преобразованное уравнение Пуазейля следующего вида:

$$\eta = \eta_0 \frac{dt}{d_0 t_0},$$

где η — абсолютная вязкость исследуемой жидкости; η_0 — абсолютная вязкость стандартной жидкости; d — удельный вес исследуемой жидкости; d_0 — то же стандартной; t — время истечения исследуемой жидкости; t_0 — то же стандартной.

В качестве стандартной жидкости при температурах 20, 10 и 0° была выбрана вода, а для более низких температур — раствор поваренной соли определенной концентрации и известной вязкости.

В качестве объектов исследования являлись рассолы морского типа ниже-
следующего состава:

ТАБЛИЦА 1

№	t° за- мерза- ния	Cl	SO ₄	Mg	Ca	Na	K	Na ₂ SO ₄	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl
1)	- 1.8	1.84	0.26	0.12	0.036	1.02	0.037	0.38	2.28	0.49	0.10	0.072
2)	- 5.6	5.24	0.74	0.35	0.10	2.91	0.10	1.09	6.50	1.37	0.23	0.20
3)	- 10.5	8.75	0.50	0.59	0.16	4.51	0.17	0.74	10.84	2.32	0.45	0.33
4)	- 15.0	10.85	0.28	0.75	0.15	5.45	0.22	0.42	13.51	2.92	0.43	0.41
5)	- 20.0	13.2	0.18	0.90	0.28	6.44	0.26	0.27	16.20	3.52	0.73	0.50

Для удобства приготовления состав морской воды был пересчитан несколько
иным путем, чем тот, которым пользуются для связывания ионов морской воды.
Приготовленные растворы представляли собой прозрачные жидкости различного
удельного веса, возраставшего от № 1 к № 5, и являются, как уже упомина-
лось выше, концентратами, образующимися в процессе вымораживания мор-
ской воды.

Для температуры в 20° был применен простейший термостат с ртутно-
толуоловым терморегулятором и электрическим нагревом. Колебания темпера-
туры в максимуме не превышали ± 0.1°.

Для термостата в 10° схему
пришлось дать несколько сложнее,
так как здесь одновременно с нагре-
ванием необходимо было применить
и охлаждение, поскольку темпера-
тура помещения, в котором произво-
дились наблюдения, достигала + 20°.

Для охлаждения в термостат
из водопроводной сети подавалась
вода с температурой в 8—9°; избы-
ток воды сливался сифоном. Одно-
временно через реле, к которому
был приключен терморегулятор,
в сеть был включен нагреватель.
Колебания температуры в термостате
не превышали ± 0.1°.

Для получения постоянной температуры в 0° в воду вносился лед в доста-
точном количестве и энергично перемешивался.

Получить температуру ниже нуля представлялось возможным нам путем
вымерзания криогидратной смеси. К сожалению, опыт, проведенный в этом
направлении, не увенчался успехом, так как при вымерзании смеси на стенках
сосуда началось сильное выделение твердой фазы, что совершенно не давало
возможности производить наблюдения за истечением жидкости в вискозиметре.

Для получения постоянной температуры в -5 и -10° пришлось при-
бегнуть к криостатной установке, собранной по следующей схеме:

В стеклянный сосуд емкостью около 12 л вставлен был другой сосуд
емкостью в 5 л. Внутренний сосуд наполнялся раствором чистой поваренной
соли. Пространство между обоими сосудами заполнялось охлаждающей смесью.
Оба сосуда для лучшей тепловой изоляции были помещены в деревянный ящик,
прикрытый войлоком.

В внутреннем сосуде находился вертикальный шнек, могущий перекачи-
вать охлажденный раствор поваренной соли в другой стеклянный сосуд, в кото-
рый и был помещен вискозиметр. В этом же сосуде находился и терморегулятор,
посредством которого происходило включение и выключение мотора, приводив-
шего в движение шнек.

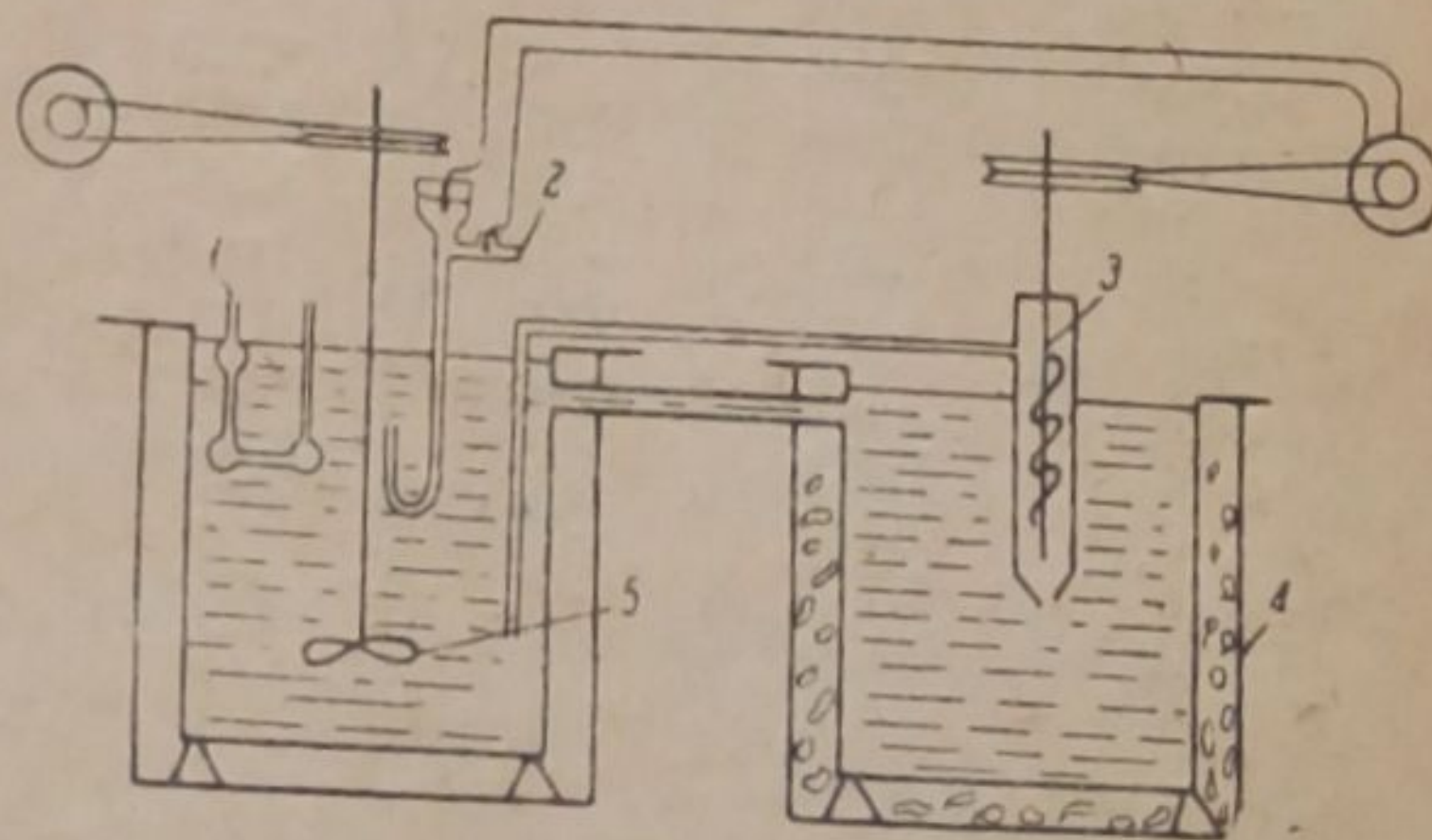


Рис. 1.

1 — вискозиметр; 2 — терморегулятор; 3 — шнек; 4 — сосуд с охла-
ждающей смесью; 5 — мешалка.

Постоянство температуры в криостате поддерживалось в пределах $\pm 0.2^\circ$. Не останавливаясь на методике пользования вискозиметром, которая широко известна, переходим непосредственно к результатам исследований. Результаты исследований сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

t°	Уд. вес	Уд. объем	Относит. вязкость		Абс. вяз- кость	Текучесть	Растворы
			по воде	по NaCl			
+20	1.022	0.977	1.065	—	1.07	0.093	№ 1
+10	1.025	0.975	1.060	—	1.38	0.072	
0	1.026	0.974	1.045	—	1.88	0.053	
+20	1.071	0.934	1.215	—	1.22	0.082	№ 2
+10	1.073	0.932	1.204	—	1.57	0.064	
0	1.074	0.931	1.175	—	2.11	0.047	
-5	1.075	0.930	—	0.706	2.56	0.039	
+20	1.114	0.898	1.405	—	1.41	0.070	№ 3
+10	1.117	0.895	1.395	—	1.82	0.055	
0	1.120	0.892	1.367	—	2.44	0.041	
-5	1.122	0.891	—	0.826	3.00	0.033	
-10	1.123	0.890	—	0.830	3.75	0.026	
+20	1.140	0.877	1.570	—	1.58	0.063	№ 4
+10	1.143	0.875	1.560	—	2.04	0.049	
0	1.145	0.873	1.531	—	2.74	0.036	
-5	1.149	0.870	—	0.922	3.34	0.030	
-10	1.150	0.869	—	0.869	4.13	0.024	
+20	1.168	0.856	1.78	—	1.79	0.056	№ 5
+10	1.172	0.853	1.79	—	2.34	0.043	
0	1.175	0.850	1.72	—	3.18	0.031	
-5	1.177	0.849	—	1.068	3.87	0.026	
-10	1.180	0.847	—	1.29	5.82	0.017	

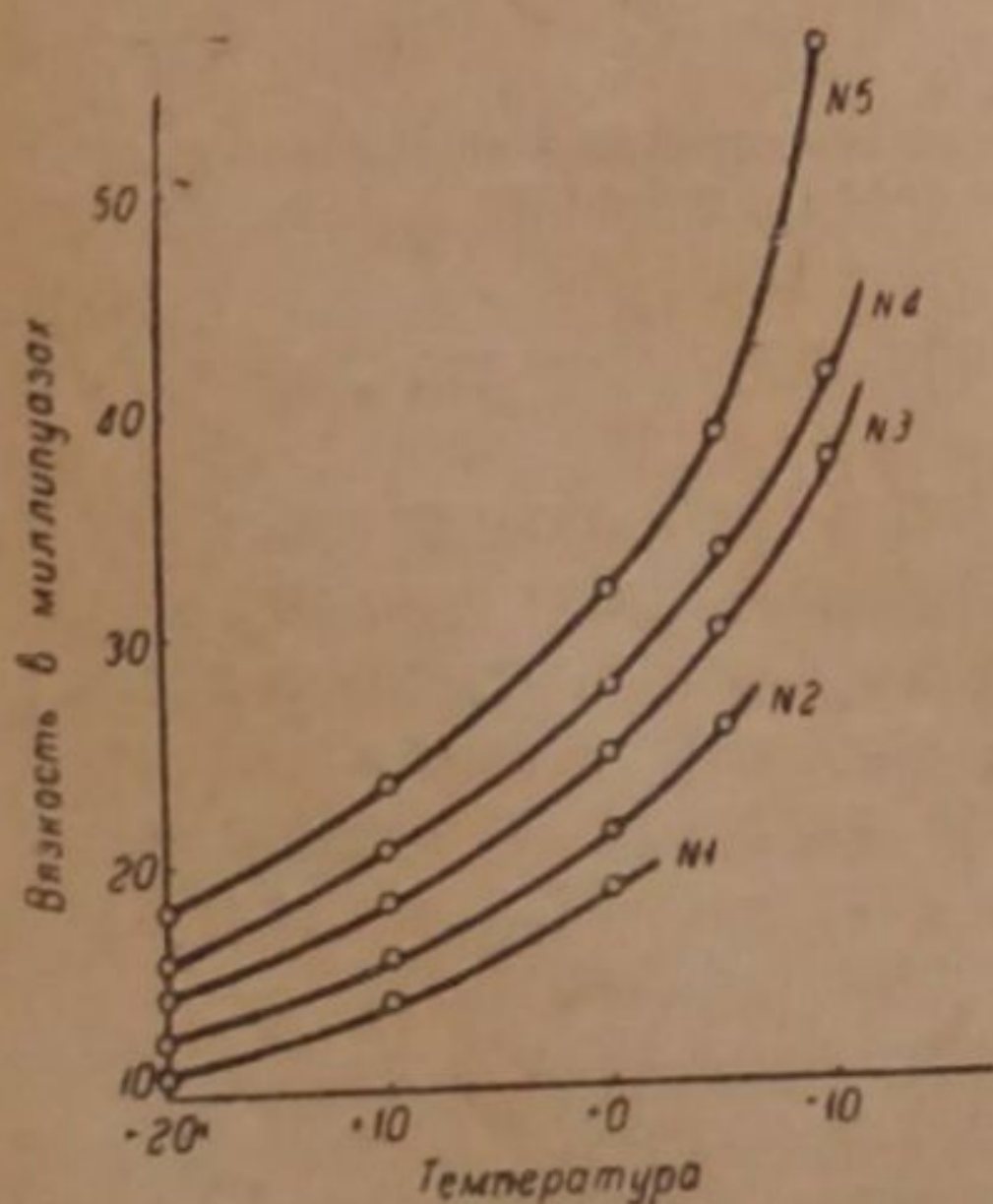


Рис. 2. График зависимости вязкости от температуры для различных растворов.

Изучая данные, представленные в табл. 2, можно отметить, что для каждого раствора абсолютная вязкость с понижением температуры повышается, причем, как можно видеть из рис. 1, зависимость между температурой и абсолютной вязкостью выражается параболической кривой, т. е. зависимость — довольно сложная.

Некоторыми исследователями для указанной зависимости предложено несколько эмпирических формул, оправдавших себя лишь в немногих случаях. Мы пытались применить для выражения количественной зависимости вязкость — температура следующую формулу:

$$\varphi_t = \varphi_0 (1 + at + bt^2),$$

представляющую ряд Маклорена (из ряда взято только два члена); здесь φ_t — текучесть при t -ре t° , φ_0 — текучесть при 0° .

Для вычисления постоянных a и b составляем два уравнения общего вида:

$$\begin{aligned} \varphi_{20}^\circ &= \varphi_0^\circ (1 + a \cdot 20 + b \cdot 400), \\ \varphi_{10}^\circ &= \varphi_0^\circ (1 + a \cdot 10 + b \cdot 100). \end{aligned}$$

Разрешая эти уравнения, имеем численные значения для:

$$a = 0.03270,$$

$$b = 0.00019.$$

Применяя найденную зависимость для вычисления текучести при температурах выше нуля, получаем (табл. 3):

ТАБЛИЦА 3

Рассолы	Величина текучести, найденная экспериментально			Величина текучести, вычисленная по формуле			
	$\varphi_{0^{\circ}}$	$\varphi_{10^{\circ}}$	$\varphi_{20^{\circ}}$	$\varphi_{10^{\circ}}$	$\varphi_{20^{\circ}}$	$\Delta_{10^{\circ}} \times 10^4$	$\Delta_{20^{\circ}} \times 10^4$
5	0.0814	0.0427	0.0558	0.0423	0.0542	+ 4	+ 16
4	0.0865	0.0490	0.0633	0.0490	0.0631	0	+ 2
3	0.0408	0.0549	0.0706	0.0550	0.0705	- 1	+ 1
2	0.0473	0.0637	0.0818	0.0637	0.0820	0	- 2
1	0.0532	0.0722	0.0980	0.0718	0.0924	+ 2	- 6

Расхождения между вычисленными значениями текучести и найденными экспериментально колеблется в основном в пределах погрешности, что позволяет считать данную зависимость пригодной для вычисления текучести для температур выше нуля. Для температур ниже нуля вышеприведенное выражение не дает удовлетворительных результатов.

Выводы

1. Впервые определена вязкость соляных рассолов морского типа при температурах +20, +10, 0, -5, -10°.
2. Проверена методика определения вязкости при низких температурах.
3. Проверена эмпирическая формула, выражающая зависимость текучести от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krümmel und Rupp in. Wiss. Meeresuntersuchungen, N. F., 9, 29 (1905).—2. H. Stachelbeck und K. Plank. Z. für die gesamte Kälteindustrie, 36, 105 и 133 (1929).—3. Концентрирование соляных рассолов естественным вымораживанием. Труды Соляной лабор., Изд. Акад. Наук СССР, вып. XV (1937).

Поступило в Редакцию
21 июня 1938 г.

L'ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DES SAUMURES GÉLÉES DU TYPE
DES SAUMURES DE MER

D. M. Korf et N. A. Zacharova

1. On a déterminé pour la première fois la viscosité des saumures du type des saumures de mer à des températures de +20, +10, 0, -5, -10°.
2. On a vérifié les méthodes servant à déterminer la viscosité à de basses températures ainsi que la formule empirique qui exprime la dépendance de la fluidité de la température.

ИВАН ЕВГРАФОВИЧ АДАДУРОВ

26 августа с. г. в Ленинграде умер (после операции аппендицита) профессор, доктор технических наук, Иван Евграфович Ададунов.

И. Е. Ададунов родился 19 декабря 1879 г. в г. Сновске Черниговской губ., где его отец, по образованию инженер путей сообщения, занимал должность производителя работ на одном из участков Либаво-Роменской ж. д.

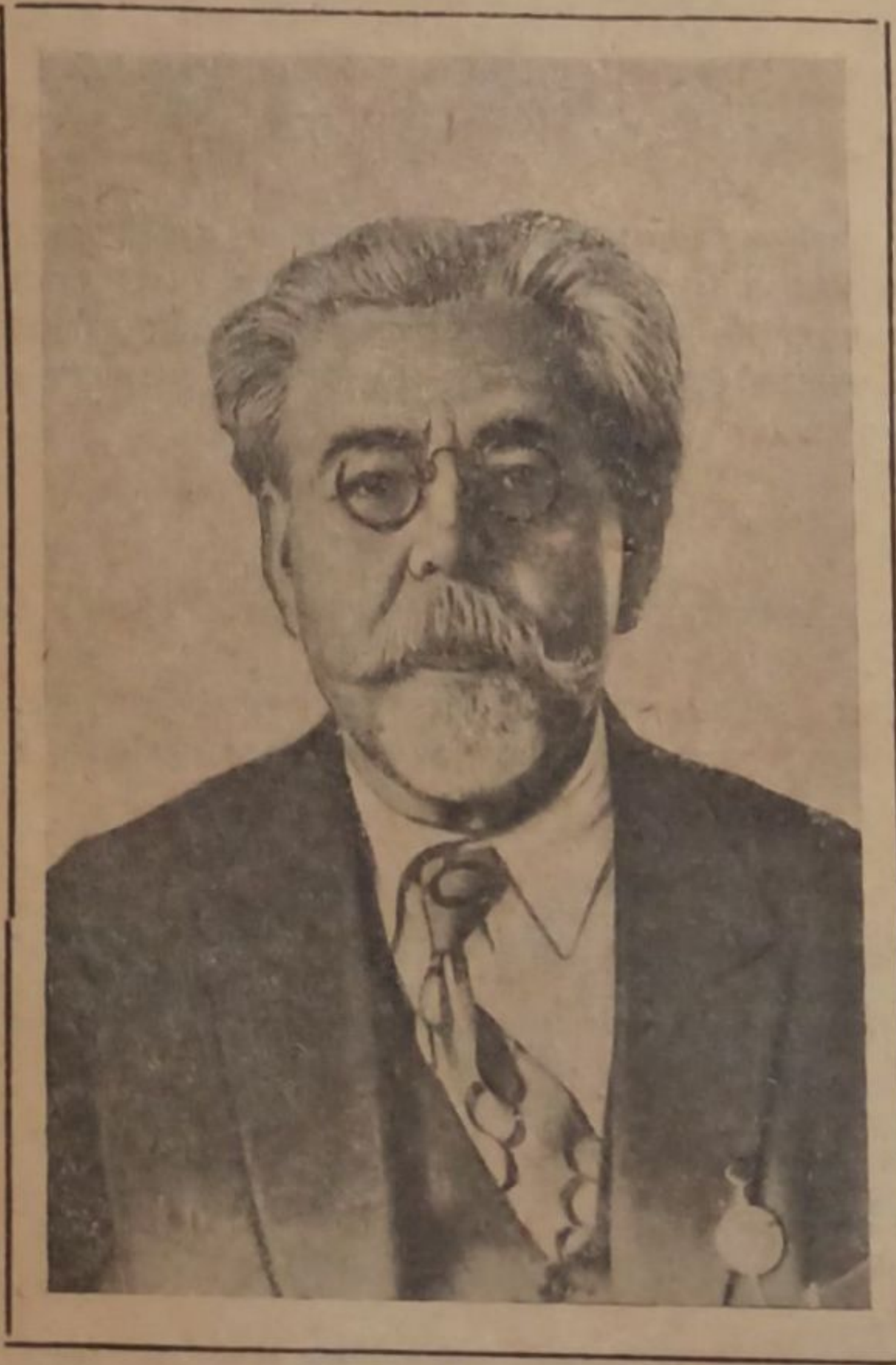
Среднее образование И. Е. получил в б. Петербургском реальном училище, а высшее — в Варшавском политехническом институте.

В конце 1905 г., когда Варшавский политехникум был временно закрыт, И. Е. некоторое время работал под руководством проф. И. И. Боргмана в б. Петербургском университете над изучением химического действия катодных лучей в трубке Ленарда.

С 1907 г. он работал в разнообразных промышленных предприятиях, как то: в доменном цехе Керченского завода, в лаборатории Брянского завода, в Грозненском нефтеперегонном заводе и на сахарных заводах. В годы империалистической войны И. Е. занял место доверенного Александровского товарищества сахарных заводов, а после Февральской революции был первым председателем Роменского городского общественного комитета.

После Октябрьской социалистической революции он был заведующим районным отделом сахарной промышленности при Роменском совнархозе.

Когда на Украине установилась Советская власть, И. Е. с первых же дней принимал самое горячее участие в восстановлении промышленности. С первых дней занятия красными войсками Кременчуга и по 1921 г. И. Е. был техническим руководителем I Гос. завода в Кременчуге. Из Кременчуга, по предложению ВСНХ УССР, И. Е. перешел в Харьков, где с 1921 по 1922 г. был директором Укрторга, ведавшим промышленным отделом. В 1922 г. И. Е. перешел на работу в Донуголь в качестве директора, исполняя одновременно обязанности члена совета Коксобензола. Из Донугля в 1923 г., по предложению Главвоенпрома, он был переведен в Москву в качестве директора Акц. общ. „Мета-



И. Е. АДАДУРОВ

хим», по назначению которого, начиная с 1923 и по 1925 г. включительно, состоял главным директором заводов «Версол» на ст. Иващенкова, около Самары.

В 1925 г. И. Е. переехал на юг, где был назначен техническим директором Константиновской группы химических и стекольных заводов Химугля. В октябре 1927 г. он занял место заведующего отделом рационализации и исследовательской лаборатории минеральной технологии в правлении треста Химуголь.

Обладал разносторонним практическим опытом, И. Е. активно помогал восстановлению и развитию нашей химической промышленности.

На всем своем жизненном пути И. Е. не прерывал научно-исследовательской работы; даже в трудных заводских условиях и при крайней перегруженности административными обязанностями он работал в заводской лаборатории и печатал свои научные труды.

Из треста Химуголь И. Е. был приглашен в Одесский химико-технологический институт, где был избран профессором и заведующим кафедрой основной химической технологии. В Одесском химико-технологическом институте, переименованном затем в Индустриальный институт, И. Е. проработал до 1933 г. Там он читал специальные курсы по соде, серной и азотной кислотам, руководил проектированием, читал курс технической электрохимии, а также химической термодинамики и курс катализа.

С 1928 по 1932 г. он одновременно работал в Научно-исследовательском химико-радиологическом институте, где заведывал лабораторией катализа. С 15 сентября 1933 г. по распоряжению ГУУЗ НКТП И. Е. был переведен в Харьковский химико-технологический институт в качестве профессора и заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и одновременно занял кафедру химической технологии минеральных веществ в Харьковском Гос. университете.

За свою научно-исследовательскую и педагогическую работу И. Е. был неоднократно премирован.

Имя И. Е., как крупного ученого исследователя в области катализа и основной химии, широко известно не только среди наших химиков, но и за пределами СССР. И. Е. выпустил свыше 150 своих работ. Среди его работ наиболее ценными являются исследования в области катализа. Он всегда считал, что катализ является наиболее современным и самым могучим двигателем химической промышленности. В подборе наиболее активных катализаторов он исследовал сотни веществ, пытаясь при этом установить определенную закономерность.

И. Е. создал свою теорию окисления аммиака. Он много работал над вопросом интенсификации производства серной и азотной кислот и солей.

И. Е. был замечательным педагогом. Лекции он читал с большим подъемом и увлечением и на уровне современной науки и техники. Он любил студентов, был отзывчив и всегда готов был им помочь. Свою педагогическую деятельность он не отделял от научно-исследовательской и увлекал студентов и всех своих молодых учеников в исследовательскую работу.

За годы своей преподавательской деятельности И. Е. выпустил большое число специалистов, многие из которых своими трудами создали себе имя.

И. Е. вел также и большую общественную работу. Он был членом президиума Менделеевского химического общества (Харьковского отделения) и членом Харьковского горсовета.

Преждевременно умер Иван Евграфович, умер полный сил, энергии и стремлений к новым победам и завоеваниям в области науки и техники.

П. П. Будников

ПЕЧАТНЫЕ РАБОТЫ И. Е. АДАДУРОВА

Первая печатная работа И. Е. Ададунова появилась в 1922 г. под заглавием „Происхождение нефти“ в журн. „Химик“.

1. Влияние формы полос, на которых протекает кристаллизация, на рост кристаллов и связь этих явлений с электронной теорией. Доклад сделан на лабораторном съезде Химугля 12 III 1927 г. и напечатан в „Бюллетене Химугля“.
2. О причинах появления желтой окраски цинковых белил. Ж. хим. пр. 4 (1927).
3. О работе волчков Келлера. Ж. хим. пр. 4 (1927).
4. Очистка технически грязного хлористого бария и получение бланк-фикса. Ж. хим. пр. 4 (1927).
5. Использование окшары для получения хлористого цинка и бланк-фикса. Ж. хим. пр. 5 (1928).
6. Катализаторы для производства азотной кислоты. Красный техник (1928).
7. О рабочем изобретательстве. Бюллетень Химугля (1928).
8. Лабораторная проработка вопросов, связанных с производством бланк-фикса. Ж. хим. пр. 5 (1928).
9. Роль волчка Келлера, как денитратора. Ж. хим. пр. 5 (1928).
10. Методы определения SO_3 в присутствии тумана H_2SO_4 , окислов азота и SO_2 . Ж. хим. пр. 5 (1928).
11. Научно-исследовательские работы в химической промышленности. За рационализацию, № 4 (1928).
12. Очистка хлористого бария поваренной солью. Ж. хим. пр. 5, № 13 (1928).
13. Производство серной кислоты. Труды Анил.-крас. ком. Госплана УССР (1928).
14. Производство хлористого алюминия из глин Донбасса. Ж. хим. пр. 5, № 21 (1928).
15. Производство соляной кислоты. Труды Анил.-крас. ком. Госплана УССР (1928).
16. Каталитические реакции. Ж. техн. нов. (Харьков, 1928).
17. Производство безводного хлорного железа хлорированием в присутствии катализатора. Ж. хим. пр., № 3 (1929).
18. Растворимость глин Донбасса в серной кислоте в зависимости от их прокаливания. Ж. хим. пр., 5, № 17 (1928).
19. Контактующая способность носителей платины. Укр. хим. ж., IV, кн. 2, 123 (1929).
20. О загрязнении хлористого бария хлористым натрием при высаливании его поваренной солью. Ж. хим. пр. 6 (1929).
21. О причинах мутности жидкого растворимого стекла и выпадения осадка при его разведении. Бюллетень Химугля (1929).
22. Ванадиевые катализаторы в производстве серной кислоты. Технич. новости, № 4 (Харьков, 1929).
23. Диссоциирующая способность носителей в производстве серной кислоты. Укр. хим. ж., IV, кн. 2, 129 (1929).
24. Нанесение пятиоксида ванадия на плотный шамот. Ж. хим. пр. 6 (1929).
25. Влияние концентрации раствора на нанесение пятиоксида ванадия на плотный шамот. Ж. хим. пр. 6 (1929).
26. Туман серной кислоты в контактном производстве. Научно-технич. вестн., № 10 (1929).
27. Нанесение на плотный шамот железо-ванадиевого катализатора. Ж. хим. пр. 6 (1929).
28. Нанесение ванадиево-серебряного катализатора на плотный шамот. Ж. хим. пр. 6 (1929).
29. Нанесение ванадиевых катализаторов. Сводная статья. Сборник работ кафедры Научно-хим. инст. (Одесса, 1929).
30. Ванадиевые катализаторы большой мощности. Ж. хим. пр. 6 (1929).
31. Установка для производства серной кислоты и олеума контактным способом с ванадиевым катализатором. Ж. хим. пр. 6 (1929).
32. Станоцеолитованадиевый катализатор для производства серной кислоты. Ж. пр. х. 3 (1930).
33. Установка для производства хлористого алюминия из глин Донбасса. Ж. хим. пр. 7 (1930).
34. Зависимость каталитического влияния на окисление пятиоксида ванадия от способов образования его комплексов с SiO_2 . Укр. хим. ж. (1930).
35. Установка для производства серной кислоты контактным способом, работающая с неотравляемым ванадиевым катализатором. Техн. новости (Харьков, 1930).
36. Неплатиновый катализатор для производства азотной кислоты. Укр. хим. ж. 1, кн. 1 (1930).
37. Расчет контактного аппарата для производства серной кислоты. Химстрой, № 1 (1930).
38. Производство азотной кислоты (Харьков, 1930).
39. Применение окиси кальция и окиси олова к контактному окислению аммиака. Ж. хим. пр. 7 (1930).

40. Перевод книги Шнаба „Физико-химические основы химической технологии“. Изд. Укр. Гос. изд. (1931).
41. Диссоциация гипса в присутствии катализаторов. Ж. пр. х. 4 (1931).
42. Перевод книги О. Блю и Шторк „Адсорбция“. Изд. Укр. Гос. изд. (Харьков, 1931).
43. Перевод книги „Основы квантовой химии“. Главн. Изд. Укр. Гос. изд. (1931).
44. Выгодно ли получение безводного хлористого алюминия из глины Донбасса. Ж. хим. пр. 7 (1930).
45. Явления адсорбции на поверхности цеолитового катализатора. Ж. пр. х. 3 (1930).
46. Катализ, как следствие возбуждения одного из компонентов реакции излучениями катализатора. Ж. физ. х. 2 (1931).
47. Фиксация ванадия при приготовлении сложных ванадиевых катализаторов и их свойства. Ж. пр. х. 4 (1931).
48. Перевод книги Гинчельвуда. „Кинетика реакции в газообразных системах“. Гос. Тех. изд. Украины (1931).
49. Зависимость между совпадающей длиной волны катализатора, абсолютной температурой начала реакции и направлением реакции. Ж. физ. х. 2 (1931).
50. Результат испытания цеолитового катализатора на заводском газе на Константиновском химическом заводе Укрхимтреста. Ж. хим. пр. 7 (1930).
51. Синтез и разложение бромистого водорода на свету и в присутствии катализаторов. Ж. физ. х. 2 (1931).
52. Зависимость теплоты активации от рода катализатора. Ж. физ. х. 2 (1931).
53. Зависимость между степенью каталитического разложения и окисления аммиака при одних и тех же катализаторах. Ж. пр. х. 4 (1931).
54. О поглощении серного ангидрида парами воды. Ж. хим. пр. 8 (1931).
55. О методах получения сложных ванадиевых катализаторов, дающих большие объемные скорости. Ж. пр. х. 4 (1931).
56. Перевод книги Эр. Заутера „Гетерогенный катализ“. Ленхимсектор (1931).
57. Перевод книги Шваба „Катализ с точки зрения химической кинетики“. Ленхимсектор (1931).
58. Термическая диссоциация гипса в присутствии катализаторов. Ж. пр. х. 5, № 2, 149—156 (1932).
59. Теплота активации и сущность протекающих реакций при термической диссоциации гипса в присутствии катализаторов. Ж. пр. х. 5, № 2, 157—162 (1932).
60. О механизме активации окисления аммиака на платине. Ж. физ. х. 3 (1932).
61. Явления отравления в гетерогенном катализе. Заводск. лабор. (1932).
62. Теория окисления аммиака на платиновом катализаторе. Ж. хим. пр. 9 (1932).
63. Роль носителей в гетерогенном катализе. Ж. физ. х. 3 (1932).
64. Перевод брошюры И. Старка „Атомно-структурные основы химии азота“ (1932).
65. Термическая диссоциация химически-чистого гипса в присутствии катализаторов и теплота активации этого процесса. Ж. пр. х. 5, № 6—7, 736—743 (1932).
66. Термическая диссоциация химически чистого гипса в присутствии полоторных окислов железа, алюминия и хрома. Ж. пр. х. 5, № 8, 897—901 (1932).
67. Опыты определения порядка и теплоты активации одной реакции, протекающей в твердом состоянии. Ж. физ. х. 3 (1932).
68. Отравляемость ванадиевых катализаторов мышьяком. Ж. пр. х. 5, № 6—7, 722—735 (1932).
69. Дегидрогенизация спирта на медном катализаторе. Ж. физ. х. 6 (1935).
70. Каталитические проблемы в производстве серной кислоты. Доклад на Менделеевском съезде. Труды Менделеевского съезда (1932).
71. Коррозия свинца и интенсификация камерного процесса. Доклад на Менделеевском съезде. Труды Менделеевского съезда и Ж. пр. х. 5 (1932). См. также Ж. пр. х. 8, 1—12 (1935).
72. Пути развития неорганического катализа. Доклад на Менделеевском съезде. Труды Менделеевского съезда (1932).
73. О влиянии носителей на изменение отравляемости платиновых катализаторов мышьяком. Ж. пр. х. 9, 399—411 (1936).
74. Корродирующее действие нитрозы на свинец. Ж. пр. х. 8, 13—18 (1935).
75. Регенерация ванадиевого катализатора. Ж. хим. пр. 8 (1935).
76. Коррозия андезита в башенном процессе производства серной кислоты. Ж. хим. пр. 10 (1933).
77. О неплатиновых и неванадиевых катализаторах для производства серной кислоты. Ж. пр. х. 6 (1933).
78. Неплатиновые катализаторы для окисления аммиака (хромовые катализаторы). Ж. пр. х. 6 (1933).
79. Влияние величины и формы кусков контактной массы на протекание каталитического процесса. Ж. пр. х. 6 (1933).
80. Влияние поделадок в гетерогенном катализе. Ж. физ. х. 6 (1935).
81. Роль носителей в гетерогенном катализе. Распад муравьиной кислоты на окиси свинца, нанесенной на березовом угле. Ж. физ. х. 5 (1934).

82. Катализ в производстве серной кислоты. Изд. Института заочного повышения квалификации (1925).
83. Хромовые катализаторы для окисления сернистого газа. Ж. пр. х. 7 (1934).
84. Хромовые соединения как катализаторы для производства серной кислоты. Ж. хим. пр., № 11 (1934).
85. Причины возрастания активности платиновой сетки и потеря платины при окислении аммиака. Ж. пр. х. 7, № 17 (1934).
86. Использование силикатных отходов от производства хлористого алюминия в качестве носителей платины при окислении SO_2 в SO_3 . Ж. пр. х. 7, № 5 (1934). (Вместе с П. П. Будниковым.)
87. Влияние состава и размещения массы на контактирующую способность хромовых катализаторов. Ж. пр. х. 7 (1934).
88. О влиянии примесей к аммиачно-воздушной смеси на коррозию платиновой сетки. Ж. пр. х. 8, № 5, 823—832 (1935).
89. Об активировании хромовых катализаторов окисью бария. Ж. пр. х. 8, № 4, 606—611 (1935).
90. Производство азотной кислоты. Гос. Хим. тех. изд. (Ленинград, 1935).
91. О роли родия в упрочении платиновой сетки. Укр. хим. ж., 10, кн. 1, 106 (1935).
92. Об отравлении хромовых катализаторов мышьяком и другими контактными ядами. Ж. пр. х. 8, № 4, 612—627 (1935).
93. Катализ расплавами. Ж. физ. х. 6 (1935).
94. Гидролиз нитрозы. Ж. физ. х. 6 (1935).
95. О причинах понижения активности ванадиево-бариевых катализаторов. Укр. хим. ж. X, кн. 1, 93 (1935).
96. Влияние температуры на каталитическую активность хромовых катализаторов. Ж. физ. х. 6 (1935).
97. Платиновые катализаторы, нанесенные на металлические носители. Укр. хим. ж., X, кн. 3, 346 (1935).
98. О медных платинированных сетках для окисления аммиака. Укр. хим. ж., X, кн. 2, 271 (1935).
99. Платинированные никелевые сетки для контактного окисления аммиака. Ж. пр. х. 8, № 8, 1321—1329 (1935).
100. Является ли спекание причиной порчи бариево-ванадиевой массы. Укр. хим. ж., X, кн. 3, 336 (1935).
101. Необходимые изменения в конструкции контактных аппаратов серноокислотного производства. Ж. пр. х. 8 (1935).
102. О черных отходах Fe_3O_4 (от β -нифтола), как носителях платины для контактного окисления SO_2 . Укр. хим. ж., 11, кн. 6, 425 (1936).
103. Серебряные платинированные сетки и серебряно-платиновые сплавы при окислении аммиака. Ж. пр. х. 9, № 5, 807—812 (1936).
104. Влияние носителей и разбавителей на энергию активации. Ж. физ. х. 6 (1935).
105. Экспресс-метод определения окислов азота в хвостовых газах башенных систем. Заводск. лабор. (1936).
106. Коррозия свинца и интенсификация башенной системы. Ж. хим. пр. 13 (1936).
107. Повышение термической стойкости хромовых катализаторов. Ж. пр. х. 9 (1936).
108. Влияние добавок на активность хромовых катализаторов. Ж. пр. х. 9 (1936).
109. О причинах изменения физической структуры катализатора при его каталитическом действии. Ж. физ. х. 7 (1936).
110. Стойкие платиновые сплавы, как катализаторы для окисления аммиака. Укр. хим. ж., 11, кн. 2, 209 (1936).
111. Влияние подкладки на направления реакции. Ж. физ. х. 7 (1936).
112. Экспресс-метод для определения окислов азота. Заводск. лабор. (1936).
113. К теории Андрусова каталитического получения синильной кислоты. Укр. хим. ж., 11, кн. 3, 237 (1936).
114. Коррозия свинца в башенных системах. Укр. хим. ж., 11, кн. 5, 368 (1936).
115. Опыт приготовления высоко-активных сплавов платины для окисления аммиака. Ж. пр. х. 9 (1936).
116. Замечания по поводу статьи Н. А. Фигуровского „К вопросу о причинах потерь на платиновой сетке“. Ж. пр. х. 9 (1936).
117. Об активности коксов по отношению углекислоты. Ж. пр. х. 9 (1936).
118. Влияние носителей и добавок на протекание каталитических процессов в гетерогенном катализе. Изд. ХТИ (1936).
119. Об условиях применения железных труб в башенном процессе производства серной кислоты. Укр. хим. ж., XI, кн. 5, 408 (1936).
120. О потерях платины при окислении аммиака в парокислородной смеси. Ж. пр. х. 9 (1936).
121. Взаимоотношения между понижением активности и изменением постоянной решетки катализатора при отравлении. Ж. физ. х. 8, 2, 276 (1937).
122. Об адсорбции водорода родием. Ж. пр. х. 10 (1937).
123. Влияние добавок на активность хромово-оловянного катализатора. Ж. пр. х. 10 (1937).

124. Применение фторкатализаторов при производстве контактной серной кислоты. Ж. пр. х. 10 (1937).
125. Адсорбционная способность по отношению к водороду серебра, родия и вольфрама и стойкость сеток из их сплавов с платиной при окислении аммиака. Ж. физ. х. 9, вып. 4 (1937).
126. Новый способ производства серной кислоты контактным способом на влажном газе. Ж. хим. пр., №№ 14 и 15 (1937).
127. Причины коррозии платиновых сеток. Ж. хим. пр., № 10 (1937).
128. Метод борьбы с потерями платины. Ж. хим. пр., № 11—12 (1937).
129. Исследование некоторых сплавов платины. Ж. хим. пр. № 13 (1937).
130. О цветности абсорбирующих кислот в производстве азотной кислоты. Укр. хим. ж., X, кн. 5, 221 (1937).
131. Замечания к статье Н. Я. Иванникова „К вопросу о влиянии подъялоков на катализатор“. Ж. о. х., VII, № 8 (1937).
132. О действии фтористого водорода на ванадиевобариевую контактную массу для окисления SO_2 . Укр. хим. ж., XII, кн. 8, 341 (1937).
133. О взаимодействии водорода с окисью азота в присутствии избыточного кислорода воздуха. Ж. пр. х. 10 (1937).
134. К изучению механизма потерь платины при окислении аммиака. Ж. пр. х. 10 (1937).
135. Контактное производство серной кислоты в Союзе за 20 лет. Ж. пр. х. 10 (1937).
136. Контактное производство серной кислоты на влажном газе. Укр. хим. ж., XII, кн. 1, 1 (1938).
137. Адсорбция кислорода и сернистого ангидрида неотравленной и отравленной мышьяком окисью хрома. Укр. хим. ж., XII, кн. 7, 317 (1937).
138. Ванадиево-талийный катализатор и его свойства. Ж. пр. х. 10, кн. 6 (1937).
139. Хромово-ванадиевый катализатор с большой константой скорости. Ж. пр. х., 11, № 4, 597—608 (1938).
140. О константе скорости окисления водорода на медно-окисном катализаторе. Укр. хим. ж., XIII, кн. 3, 139 (1938).

Поступило в Редакцию
15 октября 1938 г.

О СИНТЕЗЕ МЕНАФТИЛНОВОЛАКА

С. Н. Ушаков и Р. М. Розинская

Растущая из года в год лаковая промышленность предъявляет все больший спрос на светлые, растворимые в жирных маслах и углеводородах смолы, обладающие достаточной твердостью, и устойчивые к действию нагревания, влаги, солнечному свету и пр. Имеющие наибольшее распространение маслорастворимые модифицированные фенольные смолы типа „альбертолей“, как и другие смолы, содержащие, хотя бы и в связанном виде, канифольные кислоты, неустойчивы по отношению к атмосферным воздействиям и не удовлетворяют всем требованиям лаковой промышленности.

В целях получения маслорастворимых смол, дающих прочную, эластичную и устойчивую пленку, произведены многочисленные исследования модификации фенолальдегидных смол без применения канифольных кислот.

В качестве модификаторов, связывающих гидроксильные группы новолаков, были применены самые разнообразные вещества, способные образовать производные новолака характера простых или сложных эфиров, как, например, галоидопроизводные углеводородов (хлорэтил, хлорбензил), *p*-толуолсульфохлорид, органические кислоты (кроме канифольных), их ангидриды и хлорангидриды и т. д. Полученные таким образом многочисленные эфиробразные производные новолаков не получили, однако, практического применения или вследствие сложности процессов их синтеза и дороговизны применяемых эфиризирующих агентов или вследствие их недостаточно высоких качеств. Изменение полярности молекулы новолака, с целью придания ему необходимых свойств растворимости, может быть произведено и другим путем, посредством замещения водородов фенольного ядра. Продукты конденсации с альдегидами *p*-замещенных фенолов (в особенности *p*-третичных амил- и бутилфенолов) без дальнейшей обработки, имеющей целью связывание свободных гидроксильных групп, обладают растворимостью в маслах.

Смолы этого типа получили промышленное значение и известны под названием 100% смол. Однако задача получения дешевых и высококачественных маслорастворимых смол не может считаться до сих пор разрешенной в полной мере. Вследствие этого дальнейшие исследования в области модификации новолаков, преимущественно путем их эфиризации, представляют практический интерес.

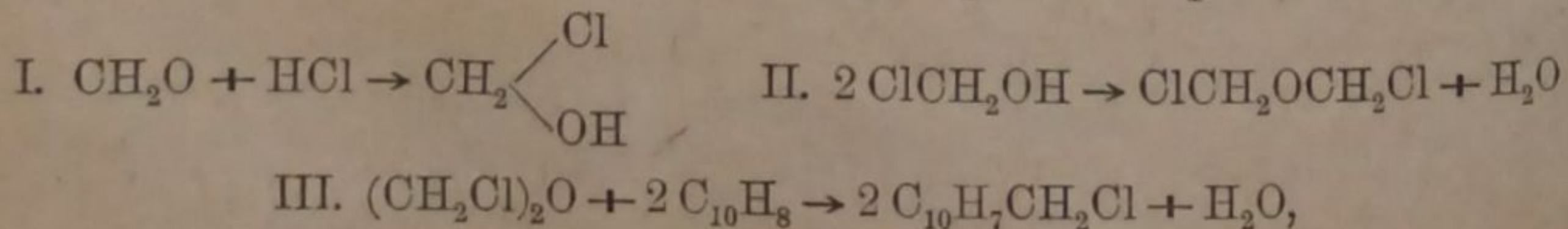
Целью данной работы являлось изучение производных новолака, типа простых эфиров. В качестве эфиризирующего агента был выбран для изучения α -хлорметилнафталин. Введение в молекулу новолака нафталинового ядра может иметь и теоретический и практический интерес, так как возможно получение продукта новых технических свойств; применение же метилнафталина обеспечивается наличием его в каменноугольной смоле и практической возможностью его выделения и рафинации. В нашей работе хлорметилнафталин получался не из метилнафталина, а из нафталина, формальдегида и хлороводородного газа.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для получения менафтилноволака служили α -хлорметилнафталин (или „менафтилхлорид“) и новолак.

Менафтилхлорид получался по способу Blanc'a¹ — конденсацией нафталина, формальдегида и хлористого водорода в присутствии $ZnCl_2$.

Исходя из представлений В. Е. Тищенко,² изучавшего аналогичную реакцию конденсации бензола, формальдегида и хлороводорода в присутствии $ZnCl_2$, можно принять, что и в данном случае реакция протекает в 3 стадии:



т. е. сперва формальдегид реагирует с хлороводородом с образованием дихлорметилового эфира, который дальше взаимодействует с нафталином, давая менафтилхлорид.

Практически реакция осуществлялась следующим образом. В трехлитровую колбу с тубусом, снабженным холодильником, загружалось 300 г нафталина, 30 г $ZnCl_2$, 45 г параформа, 1250 мл бензина (фракция 60—90°).

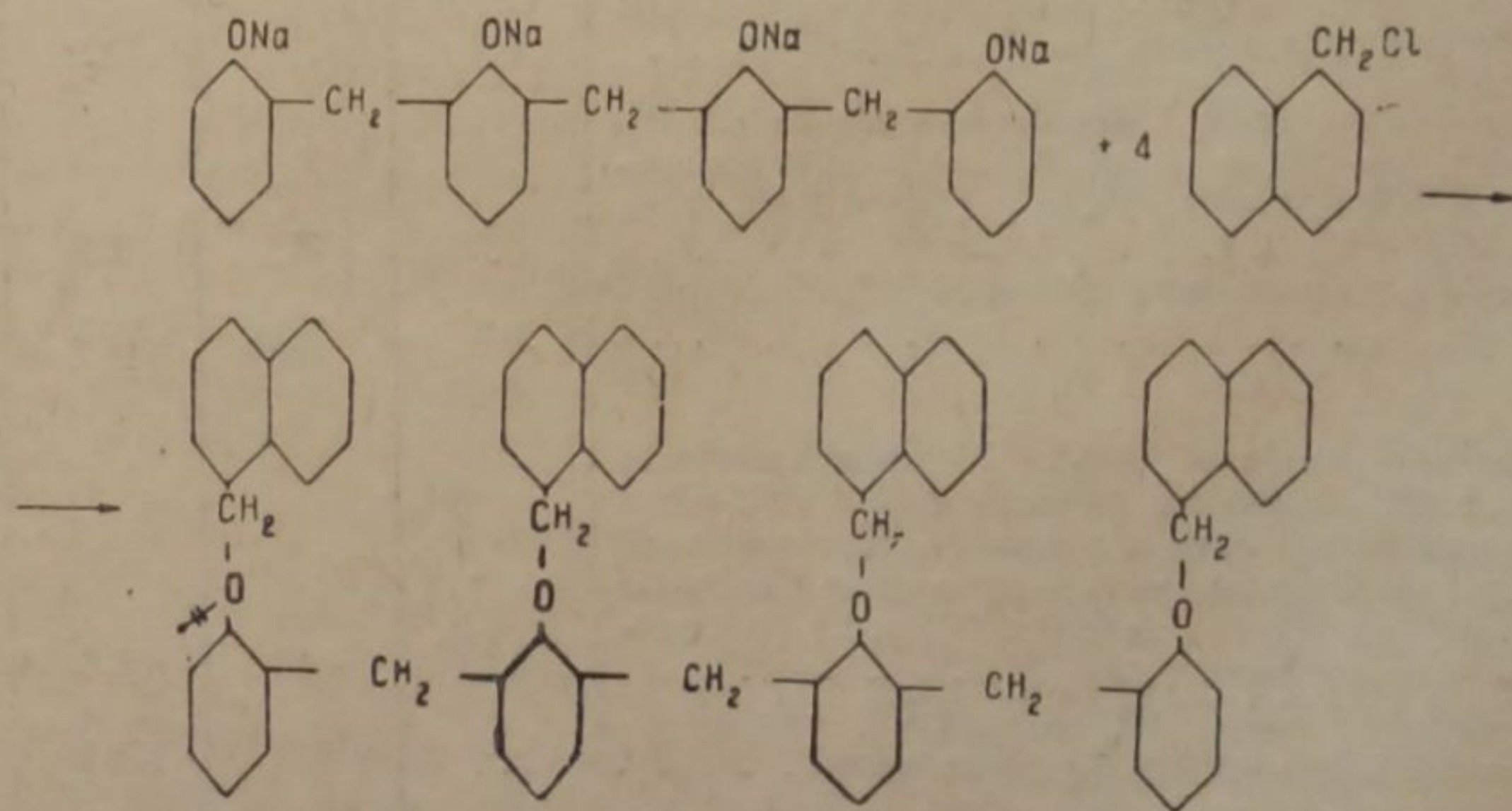
В полученную смесь пропускалась струя хлороводорода. Реакция велась при комнатной температуре и сильном размешивании в течение 30 часов. По окончании реакции содержимое колбы выливалось в делительную воронку, где и подвергалось отмывке от соляной кислоты — сперва несколько раз холодной водой, затем с 5% раствором углекислой соды до нейтральной реакции, и затем — снова водой. Полученный продукт, после сушки его $CaCl_2$, подвергался вакуумной разгонке. При этом около 50% взятого в реакцию нафталина отгонялось обратно. Менафтилхлорид перегоняется (при 14—16 мм) при 154—156°.

Полученный продукт, слегка желтоватый от примесей, подвергался вторичной вакуумной разгонке. Выход ~ 40—42% от теории по отношению к вступившему в реакцию нафталину. Анализ продукта (представляющего собой бесцветную маслянистую жидкость) омылением 0.5 н. спиртовой щелочью и по Карнусу дает одинаковые результаты и показывает содержание в нем менафтилхлорида 97.5—98%.

Вторым компонентом для получения менафтилноволака являлся обесфеноленный новолак, полученный конденсацией при температуре кипения в течение 3 часов 10 мол. фенола с 5 мол. формальдегида в присутствии 0.1% HCl (от веса фенола). Характеристика полученного новолака следующая: молекулярный вес (по Расту) — 390, гидроксильное число — 15.7%, температура размягчения по Кремер-Сарнову — 57°. Выбранные условия реакции дали возможность получить низкомолекулярный новолак, отвечающий по составу (среднему) соединению с 4 фенольными ядрами. Новолак указанного молекулярного веса был применен с целью получения его производных наиболее простой структуры, облегчающей исследование.

Синтез менафтилноволака

Синтез менафтилноволака выполняется по следующей принципиальной схеме:



(исходя из общепринятых в настоящее время воззрений на структуру новолачных смол).

Первые опыты получения менафтилноволака проводились в спиртовой среде. Для получения натриевого производного порция новолака растворялась в спиртовой щелочи 5% концентрации, взятой в количестве, эквивалентном содержанию

№№ по порядку	Условия опыта	Характеристики				
		Гидрокс. число, в %	Молекул. вес	Степень замещен., в % от теорет.	Темпер. размягчения (по Кремер-Сарнову), в °C	Cl в промывных водах в пересчете на NaCl, в г
1	В спиртовой щелочи (5%). Взято: 10 г новолака, 3.7 г NaOH (теор. количество на 3.6 OH), 16.8 г менафтилхлорида. Реакция ≈ 6 час.	2.1	854	91.94	92	Не определено
2	То же, что и в № 1, но с добавкой бензола в процессе реакции в соотношении к спирту 1:1	2.6	759	73.1	82	—
3	Повторный в условиях опыта № 1 (на 5 г новолака)	2.3	848	90.9	90	2.69
4	Повторный в условиях опыта № 2	2.6	768	75	82	5.42
5	В спиртовой щелочи (5%). Теор. количество NaOH (на 3.6 OH), 25% избытка менафтилхлорида (на 10 г новолака 21 г C ₁₀ H ₇ CH ₂ Cl)	2.35	817	84.8	82.5	5.43
6	Повторный в условиях опыта № 5 на 5 г новолака	2.32	823	85.8	83	2.71
7	В водной щелочи (5%). Теор. количество NaOH и менафтилхлорида (на 10 г новолака)	5.6	765	74.2	93	5.38
8	В водной щелочи (5%). Менафтилхлорида и NaOH взято из расчета на 3.8 OH — 10 г новолака, 3.9 г NaOH, 17.45 г C ₁₀ H ₇ CH ₂ Cl, t° = 102°	5.35	777	76.7	95.5	—
9	Повторный в условиях опыта № 8 (на 5 г новолака)	5.3	781	77.5	95	2.84
10	В водной щелочи (5%). Менафтилхлорида и NaOH взято из расчета на 3.8 OH — 5 г новолака; по оконч. реакции слили водный раствор и сплавляли смолу в токе CO ₂ при t° внутри 200° (в течение 1½ час.) (частичное разложение)	6.5	686	58.6	121	2.85
11	В условиях опыта 10, но смола сплавлялась при t° 125° — 2 час. (5 г новолака)	5.9	749	71.1	95	2.85
12	В водной щелочи (5%). Менафтилхлорида и NaOH взято из расчета на 4.0 OH — 5 г новолака, 2.05 г NaOH, 9.05 г C ₁₀ H ₇ CH ₂ Cl (t° 102°)	5.0	789	79.2	97	2.97

ИЦА

полученного менафтилноволака

омыления менафтил-хлорида

Выход смолы, в г

Растворимость

Примечание

16

В бензоле и его гомологах, в спирто-бензоле 1:1, в льняном масле.

В тех опытах, где не проводится сухой остаток, смола осаждалась 10-кратным избытком петролейного эфира, а потому выхода меньше (неполное осаждение)

16.3

То же

То же

8.9

"

Сухой остаток получился отгонкой петрол. эфира и бензола после осаждения смолы

$$\frac{2.69}{2.705} = 99.6$$

$$\frac{5.42}{5.41} = 100.1$$

$$\frac{5.43}{5.41} = 100.3$$

$$\frac{2.71}{2.705} = 100.1$$

$$\frac{5.38}{5.41} = 99.3$$

$$\frac{2.841}{2.852} = 99.6$$

10.9
3.1 сух. остат. после осаждения

"

9.6

"

19.3

10.93 смолы
2.3 сух. остат. после осаждения

"

"

$$\frac{2.854}{2.852} = 100.1$$

$$\frac{2.854}{2.852} = 100.1$$

9.3

"

10.65 смолы
1.85 сух. остат.

"

$$\frac{2.974}{2.998} = 99.2$$

9.7

"

№№ по порядку	Условия опыта	Характеристики				
		Гидрокс. число в ‰	Молекул. вес	Степень заме- щен., в ‰ от теорет.	Темпер. раз- мягчения (по Кремер-Сар- нову), в °С	Cl' в промыв- ных водах в пересчете
13	В водной щелочи. Теор. количество менафтилхлорида (на 3.5 ОН). 100% избыток NaOH (5 г новолака)	5.5	760	73.3	101	2.69
14	В условиях опыта 13, но с 50% избытком менафтилхлорида	4.3	805	82.2	100	4.04
15	В спирто-бензоле 1:1 со 100% избытком NaOH (на 3.6 ОН) (на 5 г новолака)	2.6	754	72.2	86	—
16	В условиях опыта 15, но с 50% избытком менафтилхлорида (на 5 г новолака)	1.57	818	84.8	84.5	4.05
17	В водной среде, 100% избыток менафтилхлорида и 50% избыток NaOH (на 3.6 ОН) (5 г новолака)	4.63	789	79.2	96	4.04

ОН групп в новолаке. Затем раствор нагревался на водяной бане до кипения, и к нему, при постоянном сильном размешивании, добавлялся по каплям из капельной воронки менафтилхлорид (теоретическое количество из расчета на 3.6 гидрокс. групп). Постепенно, по мере введения менафтилхлорида, начинал выпадать осадок смолы. По окончании приливания менафтилхлорида, раствор с осадком нагревался при сильном размешивании еще около 2 час. до полного осветления раствора, который при этом из темнокоричневого становился слегка желтоватым. Продолжительность реакции около 5—6 час. По охлаждении спиртовой раствор отделялся декантацией и разбавлялся водой для выделения могущей быть в растворе смолы (при этом наблюдалось лишь помутнение раствора). Осадок смолы растворялся в бензоле. Бензольный раствор выливался в делительную воронку и несколько раз промывался водой для удаления NaCl и щелочи (проба с AgNO_3 и фенолфталеином). Промывные воды выливались в мерную литровую колбу с первоначально слитым спиртовым раствором для анализа на Cl' и определения сухого остатка. Бензольный же раствор сушился Na_2SO_4 , после чего часть бензола отгонялась, приблизительно до 10% концентрации смолы в растворе, затем для высаживания смолы раствор по каплям при постоянном перемешивании выливался в петролейный эфир. Для практически полного осаждения смолы оказалось необходимым применять 30-кратное (объемное) количество петролейного эфира по отношению к раствору смолы. Осажденная петролейным эфиром смола промывалась несколько раз на фильтре чистым петролейным эфиром и затем сушилась в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. В каждом образце определялись: гидроксильное число по Verley'у, молекулярный вес по криоскопическому способу, температура размягчения по

полученного менафтилноволака

% омыления менафтил-хлорида	Выход смолы, в г	Растворимость	Примечание
$\frac{2.697}{2.705} = 99.9$	9.6 смолы 0.45 из спирт. экстр. (не растворилось в бензоле) 2.25 сух. остатка после осаждения	В бензоле и его гомологах, в спирто-бензоле 1:1, в льняном масле.	
$\frac{4.043}{4.05} = 99.8$	11.26 смолы 4.3 сух. остатка	То же	
—	4.1 смолы 3.54 из спирто-водн. ч. 5.1 после осаждения.	"	
$\frac{4.059}{4.05} = 100.2$	9.2 смолы 1.55 из спирто-водн. ч. 3.9 сух. остатка после осаждения	"	
$\frac{4.046}{4.05} = 99.9$	11.98 смолы 7.75 сух. остатка после осаждения	"	

Кремер-Сарнову и, кроме того, производился качественный анализ на хлор по Бейльштейну.

Во всех образцах проба на хлор — отрицательная, из чего следует, что при наличии в бензольном растворе непрореагировавшего менафтилхлорида, последний, при осаждении смолы, остается в петролейном эфире. Полнота реакции контролировалась анализом промывных вод на содержание Cl' (по Фольгардту). Полученные данные показывают, что менафтилхлорид при реакции омыляется полностью.

В дальнейшем опыты (№№ 4 и 2) проводились также в спиртовой среде, но с постепенным добавлением бензола в процессе реакции. С целью растворения выпадающего осадка бензол добавлялся до соотношения к взятому спирту, как 1:1. Остальные операции выполнялись, как описано выше. Предполагалось, что проведение реакции в гомогенной среде обусловит более высокое замещение новолака.

Как видно из таблицы, опыты, проведенные с добавкой бензола, показали, что при проведении реакции в гомогенной среде повышения степени замещения новолака не наблюдалось.

Для выяснения влияния на течение реакции избытка менафтилхлорида были проведены опыты (№№ 5 и 6) в спиртовой среде с теоретическим количеством щелочи и с 25% избытком менафтилхлорида. Применение избытка менафтилхлорида без избытка щелочи не приводит к повышению степени замещения новолака. Увеличение количества введенной в реакцию щелочи при теоретическом количестве менафтилхлорида также не повышает степени замещения новолака. Например при проведении опытов №№ 15 и 16 в спирто-

бензоле со 100% и 50% избытком щелочи по отношению к менафтилхлориду степень замещения новолака не повышается, но выход менафтилноволака снижается. Повидимому, это можно объяснить тем, что при избытке щелочи в спиртовой среде происходит быстрое омыление менафтилхлорида, так что он не успевает целиком прореагировать с новолаком, вследствие чего образуются низкозамещенные нерастворимые в бензоле смолы. Для выяснения влияния реакции среды реакция проводилась также в водном растворе NaOH 5% концентрации. Нагревание производилось на глицериновой бане при температуре кипения раствора (102°). Вначале бралось теоретическое количество щелочи и менафтилхлорида. Сравняя результаты опытов (№№ 7 и 3), видим, что в спиртовой среде степень замещения больше, чем в водной.

Опыты №№ 3 и 12, поставленные в водной среде, но с 5% и 10% избытком щелочи и менафтилхлорида, т. е. из расчета на 3.8 и 4 гидроксила, показывают, что применение одновременно избытка и менафтилхлорида и щелочи влечет за собой повышение степени замещения. Относительно лучшие результаты в водной среде получились при 50% избытке менафтилхлорида и 100% — щелочи (оп. № 14).

Опыты (№№ 10 и 11), поставленные в водной среде, с последующим сплавлением полученного продукта при температуре 200 и 125°, имевшие целью дополнительную эфиризацию выпавшего из раствора низкозамещенного менафтилноволака с невошедшим в реакцию менафтилхлоридом, не дали положительных результатов. В первом случае произошло частичное разложение продукта.

Сравнивая данные всех опытов, можно заключить, что степень замещения колеблется в зависимости от условий реакции, от 71 до 92%. Что касается температуры размягчения различных образцов, то смолы, полученные в спиртовой и спиртобензольной среде, размягчаются при более низкой температуре, чем смолы из водной среды, но и те и другие размягчаются при значительно более высокой температуре, чем исходный новолак.

Надо отметить, что, как выяснилось, повышенные гидроксильные числа менафтилноволака при проведении реакции в водной среде получились вследствие примеси в смоле нафтилкарбинола. С целью очистки смол от нафтилкарбинола был поставлен опыт с повторным осаждением смолы из бензольного раствора петролейным эфиром, однако такая обработка не дала положительных результатов. При отмывке же смолы (№ 7) спиртом гидроксильное число с 5.6% упало до 3.3%. Полученный после отгонки спирта сухой остаток содержит значительное количество менафтикарбинола.

Выводы

1. При взаимодействии менафтилхлорида и щелочного производного новолака в водной и спиртовой среде получены производные новолака со степенью замещения гидроксильных групп (в зависимости от условий реакции) от 71 до 92%.
2. Полученные производные новолака (с выходом 200% и выше по весу новолака) отличаются растворимостью в жирных маслах и ароматических углеводородах и имеют точку плавления на 30—35° выше, чем у исходного новолака.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Soc. chim. (4), 33, 313 (1923). — 2. Ж. О. Х., I, 49 (1931).

Поступило в Редакцию
2 октября 1938 г.

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ НА СПОСОБНОСТЬ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОГО ВОЛОКНА НАКРАШИВАТЬСЯ

III. УДАЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ХЛОПКА ФЕРМЕНТАТИВНЫМ ПУТЕМ И ВЛИЯНИЕ ЭТОЙ ОБРАБОТКИ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНА

П. П. Викторов и В. Е. Иванова

Лаборатория химической технологии волокнистых веществ Московского
текстильного института

В первой части работы¹ одному из нас удалось сделать наблюдение, что те вещества из состава хлопкового волокна, которые при химическом анализе попадают за общую скобку в категорию „веществ, свободных от азота“, вовсе уже не так безобидны в смысле влияния на адсорбционные свойства волокна в отношении субстантивных красителей. Уже тогда было высказано предположение, что эти вещества представляют собою пектиновые вещества, но в то время этот вопрос доследован не был. При дальнейшем изучении подтвердились идентичность этих загадочных спутников целлюлозы в хлопке с пектиносимости от степени зрелости волокон.³ Но оставался недостаточно выясненным вопрос о сильном влиянии пектиновых веществ на адсорбционные свойства хлопка, как это вытекало из первой части работы.*

* Необходимо условиться в понимании терминов „адсорбционное число“, „адсорбционные свойства“, „адсорбционная способность“ и т. п. применительно к нашей работе. На русском языке не существует короткого и четкого термина, характеризующего способность волокон воспринимать на себя красители. По этой причине и пользуются привычным коллоидной химии не соответствует истинному понятию об адсорбции. Нас интересовало прежде всего проследить, как изменяются капиллярные свойства волокна в результате тех или иных химических и биохимических воздействий, и в то время как для измерения капиллярных свойств тканей существует простая и вполне отвечающая методика, такой методика, быстрой и достаточно надежной, для непряженного текстильного материала в виде волокон не имеется.

Применяемая нами методика заключается в коротком по времени крашении (10 мин.) и при невысокой температуре (50°) с последующим определением количества красителя, перешедшего на волокно, при посредстве колориметра. Она уже оказала нам ценную помощь в ряде работ, и мы охотно ею пользуемся с той оговоркой, что мы не измеряем адсорбцию красителя волокном в обычном понимании этого процесса, а оцениваем изменение капиллярной способности волокна по изменению количественного перехода на него красителя за короткий промежуток времени. Короткая обработка и невысокая температура являются неизменными условиями методики. При удлинении времени крашения и с поднятием температуры разница в усвоении красителей волокном между образцами различной подготовки сглаживается и методика отказывается служить. Как известно, и методика определения капиллярности тканей перестает отвечать своему назначению, если удлинять время проведения опыта.

При таком понимании и использовании методика определения „адсорбционных свойств волокна“ вполне отвечает своему назначению, и в подобной же степени оправдывается и применение соответствующей терминологии.

В этой части работы при удалении пектиновых веществ пользовались действием едкого натра, что, без сомнения, должно было сказаться и на изменении физического состояния волокна в сторону возможного усиления его адсорбционной способности.

Необходимо было найти такой метод, при котором бы волокно физически никак не менялось, а из присутствующих спутников целлюлозы можно было удалить избирательно желаемое вещество при полном сохранении химической природы целлюлозы волокна.

Таковым методом мягкого воздействия на волокно можно считать метод ферментативного удаления пектиновых веществ. Обработка ферментами, как известно, проводится при низкой температуре и в среде, близкой к нейтральной, и поэтому следовало ожидать, что волокно должно претерпеть наименьшие физические и химические изменения. Кроме того, действие ферментов специфично, т. е. оно направлено на вещества определенного химического состава.

Из ферментов, действующих специфически на пектин, известны следующие:

1. Пектозидаза или протопектидаза⁴

Разрушает срединные пластинки растительной ткани, при этом первоначально нерастворимый пектин переходит в растворимое соединение. К этой категории ферментов по своему действию принадлежит, повидимому, и пропектидаза, открытая Ф. Эрлихом.⁵

2. Пектидаза⁴

Переводит растворенный пектин в более простые составные части. К пектидазам относят целый ряд специфически действующих ферментов, которые были обнаружены в зародыше ячменя и многих плесневых грибах. Сюда же, повидимому, относится и пектолаза Ф. Эрлиха, расщепляющая пектиновые вещества до *d*-галактуроновой кислоты. Пектолаза содержится в така-диастазе, *Penicillium glaucum*, *Penicillium Ehrlichii*, в улиточном соке и др.⁶

3. Пектаза⁴

Широко распространена в растительном мире, превращает растворимые пектиновые вещества в нерастворимые студенистые осадки. Находится в большом количестве в молодых листьях зеленых растений (клевере, люцерне).⁷

При удалении пектиновых веществ с хлопка мы имели в своем распоряжении следующие ферментативные препараты: така-диастаз, сухая пленка грибка *Aspergillus niger*, пектиноль, культура бактерии *Macerans*, культура бактерии *Felsineus* и препарат *Penicillium НИИПОЛ*.

Така-диастаз получается засеиванием стерильных пшеничных отрубей спорами грибка *Aspergillus oryzae*, обладающего сильным амилолитическим ферментом така-диастаза. Полученная культура растирается с водой и отжимается на прессе. Экстракт фильтруется и осаждается спиртом, осадок промывается спиртом и высушивается. Температурный оптимум действия така-диастаза 50°С.⁸

Aspergillus niger — плесневый грибок, содержащий фермент пектидазу. Для приготовления ферментативного препарата 5—7-дневный мицелий грибка, выращенный на среде Ролена,^{*} высушивается в термостате при 40°С и растирается в тончайший порошок. Получается сухой препарат плесени. Для извлечения фермента из порошка его настаивают с водой в присутствии толуола, как дезинфицирующего вещества. Эта водная вытяжка и применяется в качестве ферментативного препарата.⁹

В нашей работе мы использовали непосредственно сухую пленку грибка.

Пектиноль — патентованный препарат германской фирмы. Представляет собой смесь нескольких пектиноразрушающих ферментов и, в частности, содержит пектолазу, действующую на растворимый пектин. Температурный оптимум действия фермента = 30°С, но отклонения в ту или иную сторону большого влияния на его активность не оказывают. Оптимальной средой считается рН = 4.

Препарат *Penicillium* — плесневый грибок. Содержит смесь пектиноразрушающих ферментов. Был выделен биохимической лабораторией Научно-исследовательского института по первичной обработке новолубяных культур

* Жидкость Ролена представляет собою водный раствор тростникового сахара с небольшой добавкой виннокаменной кислоты и ряда минеральных солей, преимущественно аммонийных.

(НИИПОЛ) при искусственном стланье итальянской конопки и обозначается ими как *Penicillium* неизвестный № 2. Сухого препарата не было получено, и нами применялась культура, разведенная на картофельной среде. Оптимальной температурой ее действия является 30—35° С.

Культура бактерии *Felsineus* получена биохимической лабораторией НИИПОЛ при разведении этой бактерии на картофельной среде. Сама же *Felsineus* была выделена при моче итальянской конопки; она является факультативным анаэробом, т. е. оказывается более жизнедеятельной без доступа кислорода, но и присутствие последнего не производит на нее особо вредного действия. Фермент нами использовался в виде раствора. По данным НИИПОЛ, этот препарат разрушает пектиновые вещества в течение 24 час. Температурный оптимум 30—35° С, среда должна быть близкой к нейтральной.

Культура бактерии *Masegans* была получена НИИПОЛ при разведении этой бактерии на картофельной среде. *Masegans* была также выделена при моче итальянской конопки и принадлежит к факультативным анаэробам. Она разрушает пектиновые вещества в течение 48 час., температурный оптимум ее действия 30—35° С, а оптимум рН среды = 6—7.

Для контроля удаления ферментами пектиновых веществ с волокна мы пользовались качественной реакцией с железисто-синеродистой медью и количественным методом Карре и Конрада с изменениями, разработанными одним из нас для хлопка.³ Качественная реакция, скорая по исполнению, служила нам как бы для разведки, насколько эффективно действует фермент, и только в случае благоприятных результатов мы точно определяли методом пектата кальция количество удаленных пектиновых веществ.

Исходя из стоящей перед нами задачи, наиболее подходящим ферментом по своему действию на хлопковое волокно должно считать такой, который бы удалял пектины в возможно кратчайший срок и в наиболее мягких условиях воздействия на волокно, т. е. при температуре, близкой к обычной, и при реакции среды, близкой к нейтральной.

Предварительная разведка действия ферментов дала следующие результаты.

Обработка хлопка така-диастазом

Чтобы избежать влияния повышенной температуры на изменение физических свойств волокна при обработке, мы наблюдение вели при 30—32°. рН среды были выбраны 6.6 и 6.2.

Дистиллированная вода имела рН = 6.6, а для создания рН среды, равной 6.2, пользовались буферным раствором, который готовили сливанием раствора $\frac{1}{5}$ м CH_3COOH с таковым же раствором CH_3COONa в отношении 1:32. Растворы проверялись колориметрическим способом при помощи прибора Михаэлиса и потенциметрически. При работе с прибором Михаэлиса в качестве инди-

ТАБЛИЦА 1

Название	Фермент		Хлопок, в г	Толуол, в мл	Буферный раствор, в мл	Начальный рН	Конечный рН	Время обработки, в днях	Реакция с железисто-синеродистой медью
	Грамм на 100 мл воды	Колич. раствора, в мл							
Така-диастаз	0.5	75	2.5	2.25	—	6.6	6.2	30	Заметная розовая окраска
	0.5	70	2.5	2.25	5	6.2	6.1		

каторов применяли *p*-нитрофенол и динитрофенол. Хлопок перед опытом выдерживался несколько дней при 65% относительной влажности.

Результаты, характеризующие опыты с этим ферментом, дает табл. 1. Розовая окраска с железисто-синеродистой медью говорит за то, что пектиновые вещества были удалены в незначительной степени. Постоянство среды в течение 30 дней воздействия фермента подтверждает, с своей стороны, что гидролиза пектиновых веществ, обнаруживаемого появлением кислых продуктов распада, не произошло.

Обработка хлопка водным экстрактом сухой пленки грибка *Aspergillus niger*

Сухая пленка грибка тщательно растиралась в ступке до превращения в тонкий порошок. Это делается для того, чтобы возможно было получить водную вытяжку наиболее концентрированной. Затем порошок взбалтывается с водой при помощи механической болтушки в течение 4 час., раствор фильтруется и фильтрат используется. Были проведены две серии опытов: с вытяжкой порошка грибка 0.2 г и 0.5 г в 100 мл воды. Исходя из того, что активность фермента, вначале имеющая высший эффект действия, затем падает, раствор через определенные промежутки времени сливался, а хлопок после промывки водой заливался вновь свежеприготовленным раствором. Буферный раствор, показывающий 5.6 рН, готовился сливанием растворов $\frac{1}{5}$ м CH_3COOH и $\frac{1}{5}$ м CH_3COONa в отношении 1:8.

ТАБЛИЦА 2

Название	Фермент		Хлопок, в г	Толуол, в мл	Буферный раствор, в мл	Начальный рН	Конечный рН	Время обработки, в днях	Реакция с железисто-синеродистой медью	
	Грамм на 100 мл воды	Колич. раствора, в мл								
<i>Aspergillus niger</i> .	0.2	75	2.5	2.25	—	6.4	5.8	30	Заметная розовая окраска	
	0.2	70	2.5	2.25	5	6.2	6.2	30		
	0.2	70	2.5	2.25	5	5.6	5.6	30		
	Слепой опыт . . .	0.5	75	2.5	2.25	—	6.4	6.0	30	Розовое окрашивание менее интенс.
		0.5	70	2.5	2.25	5	6.2	5.8	30	
		0.5	70	2.5	2.25	5	5.6	5.6	30	
Слепой опыт . . .	—	75 мл воды	2.5	2.25	—	6.4	6.4	30	Интенс. розовая окраска	

Судя по качественной реакции, удаление пектиновых веществ под действием этого фермента хотя и проходит, но очень медленно и в незначительной степени.

Опыт с препаратом пектиноль

Хлопок, предварительно выдержанный при 65% относительной влажности, обрабатывался вытяжкой пектиноля. Препарат, тщательно растертый в ступке, взбалтывался с водой в течение 4 час. на механической болтушке и фильтровался. Фильтрат и использовался для опытов. Были проведены две серии опытов с концентрациями 0.2 г и 0.5 г пектиноля в 100 мл воды. При концентрации пектиноля 0.5 г вытяжка не фильтровалась и препарат применялся во взвеси.

Результаты опытов изображены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Название	Фермент		Хлопок, в г	Толуол, в мл	Буферный раствор, в мл	Начальный рН	Конечный рН	Время обработки, в днях	Реакция с железисто-синеродистой медью
	Грамм на 100 мл воды	Колич. раствора, в мл							
Пектиноль	0.2	75	2.5	2.25	—	6.4	6.2	30	Заметная розовая окраска
	0.2	70	2.5	2.25	5	6.2	6.1	30	
	0.2	70	2.5	2.25	5	5.6	5.6	30	
Пектиноль во взвеси	0.5	75	2.5	2.25	—	6.4	6.2	30	Окраска менее интенсивная
	0.5	70	2.5	2.25	5	6.2	6.2	30	
	0.5	70	2.5	2.25	5	5.6	5.6	30	

Пектиноль с содержанием 0.2 г в 100 мл воды дал результаты, близкие *Aspergillus niger*, пектиноль 0.5 г и во взвеси дал качественно несколько лучшие результаты. Мы умышленно отошли от рекомендуемой $pH=4$, во избежание вредного влияния кислотности среды на волокно.

Опыты с водными растворами культур грибка *Penicillium* неизвестный № 2 и бактерий *Macerans* и *Felsineus*

Условия проведения опытов были следующие; температура 30° , рН среды то, которое дает сам раствор. Концентрация растворов бралась в пределах 1:2—1:16. Продолжительность обработки для культуры бактерии *Macerans* известной 48 час. и для *Penicillium* № 2 неизвестной 48 час. Для лучшего воздействия фермента хлопок во всех случаях подвергался вторичной обработке со свежими ферментативными растворами. Табл. 4 характеризует эти опыты.

Качественная реакция с железисто-синеродистой медью говорит за то, что культуры бактерий *Macerans* и *Felsineus* дают лучшие результаты и в наименьший срок. Степень разведения этих ферментативных растворов существенного значения не имеет, что подтверждается и опытами биохимической лаборатории НИИПОЛ, где были получены примерно одинаковые результаты при концентрациях 1:2 и 1:20.

Переходя к обсуждению результатов предварительных опытов, мы приходим к следующим выводам.

Така-диастаз, имевшийся в нашем распоряжении, не показал ожидаемого эффекта действия на пектиновые вещества хлопка, несмотря на то, что по литературным данным он является активным пектиноразрушающим препаратом.⁵ Вялость его действия возможно объяснить тем, что препарат мог утрачивать свою активность при длительном хранении, а также и тем, что мы умышленно отошли от оптимальной температуры его действия.

Вытяжка из сухой пленки *Aspergillus niger* разрушает пектиновые вещества, но в незначительной степени. Наше наблюдение совпадает с данными Е. М. Поповой,⁹ которая указывает, что этим препаратом было удалено из обрабатываемого ею материала лишь 9% пектиновых веществ.

Пектиноль пектиновые вещества хлопка также почти не удаляет. Это становится понятным, если учесть, что доминирующее значение в этом препарате имеет пектолаза, которая действует лишь на растворимый пектин в сторону

ТАБЛИЦА 4

Название	Фермент		Хлопок, в г	Толуол, в мл	Буферный раствор, в мл	Начальный рН	Конечный рН	Время обработки в часах	Реакция с железисто-синеродистой медью
	Концентрация	Колич. раствора, в мл							
Культура <i>B. Masegans</i>	1:2	75	25	2,25	—	5,8	5,1	48	Слаборозовая окраска
	1:2	75	25	2,25	—	6	5,1	48	
	1:6	75	25	2,25	—	6,2	5,4	48	
	1:6	75	25	2,25	—	6,2	5,4	48	
То же — вторичная обработка	1:6	75	25	2,25	—	6,2	5,4	48	Окраска почти отсутствует
	1:6	75	25	2,25	—	6,2	5,4	48	
Культура <i>B. Felsineus</i>	1:8	75	25	2,25	—	5—5,2	4,6	24	Слаборозовая окраска
	1:8	75	25	2,25	—	5—5,2	4,6	24	
	1:16	75	25	2,25	—	5,2—5,4	4,6	24	
То же — вторичная обработка	1:8	75	25	2,25	—	5,0—5,2	4,6	24	Окраска почти отсутствует
	1:8	75	25	2,25	—	5,0—5,2	4,6	24	
<i>Penicillium</i> № 2 неизв.	1:4	75	25	2,25	—	—	—	48	Заметная розовая окраска
	1:6	75	25	2,25	—	—	—	48	
	1:10	75	25	2,25	—	—	—	48	
Слепой опыт	вода	75	25	2,25	—	6,4	6,4	48	Интенсивная розовая окраска
	"	70	25	2,25	5	6,1	6,1	48	
	"	70	25	2,25	5	5,8	5,8	48	

его дальнейшего разрушения. Очевидно, другие ферменты, находящиеся в пектиноле, тоже не в состоянии воздействовать на пектин хлопка. Но возможно также, что отход от оптимальной рН среды в этом случае сыграл свою роль.

Penicillium неизвестный № 2 НИИПОЛ также не дал хороших результатов.

Необходимо здесь упомянуть, что нами был проведен также опыт с биолозой — ферментом, широко применяемым в химико-текстильном деле в процессе так называемой расшлихтовки — перевода в растворимую форму крахмалистых веществ шликты. Качественная реакция с железисто-синеродистой медью показала, что пектиновые вещества в выбранных нами условиях этим ферментом с волокна не удаляются.

Таким образом пригодным для наших целей оказались лишь культуры бактерий *Masegans* и *Felsineus*. Последняя разрушает пектиновые вещества хлопка в более короткий срок, почему и была использована в дальнейшей стадии работы. Сокращение же длительности обработки является естественно необходимым потому, что при коротком воздействии снижается предельная возможность изменения физической структуры волокна с одной стороны, а с другой — при длительном процессе неизбежно удаление некоторой части и других спутников целлюлозы в хлопковом волокне, помимо пектиновых веществ.

При постановке основного опыта с ферментативной обработкой хлопка использовался водный раствор культуры бактерии *Felsineus* в концентрации 1:16. Хлопок в количестве 70 г заливался ферментативным раствором и выдерживался при 30° и рН = 5,4 24 часа в термостате, вновь заливался свежим раствором и дополнительно выдерживался в термостате еще 48 часов. После этого волокно промывалось дистиллированной водой и высушивалось на воздухе. Время от времени отбирались пробы. Первая проба была отобрана через 3 часа, вторая через 21 час и третья через 72 часа. Последняя проба по качественной реакции показала почти полное удаление пектиновых веществ. Данные, характеризующие постановку опыта, приведены в таблице 5.

ТАБЛИЦА 5

Название	Ферментативный препарат		Хлопок, в г	Толуол, в мл	Началь- ный рН	Конеч- ный рН	Время обра- ботки в часах	Реакция с же- лезисто-синероди- стой медью
	концен- трация	колич. раствора, в мл						
Культура б. <i>Felsineus</i>	1:16	1775	70	56	5.4	4.5	24	Слаборозовая окраска
То же — све- жий рас- твор . . .	1:16	1775	70	56	5.4	4.6	48	Окраска почти отсутствует

На следующей таблице 6 приведен химический анализ хлопка до и после ферментативной обработки.

ТАБЛИЦА 6

Показатели	Суровое волокно в %	Обработанный хлопок в %	Количество уда- ленных веществ в %
Пектиновые вещества	1.05	0	100
Белки (N × 6.25)	1.13	0.75	33
Жиры и воски	0.42	0.40	4.8(0)
Зола	1.2	0.1	91.7
Медное число	0.87	0.26	—
Гидролизная разница	2.55	2.60	—

Таблица показывает, что наряду с удалением пектиновых веществ при ферментативной обработке происходит удаление части и других спутников целлюлозы в волокне — азотистых, жировых и воскообразных веществ. Вряд ли, однако, удаление этих веществ с волокна возможно отнести за счет действия фермента.

Имеющиеся в литературе указания говорят о том, что белки хлопка достаточно легко уходят с волокна под действием одной воды.¹⁰ Данные этой работы и нашей дают в точности совпадающие результаты. Азот в суровом волокне до обработки — 0.175%, азот после нагревания волокна с водой 1 час при 55° — 0.125%; азот в нашем случае до ферментативной обработки волокна 0.18%, после же ферментативной обработки 0.12%. Это совпадение результатов содержания азота в обоих случаях настолько убедительно, что ни о каком особом воздействии фермента бактерии *Felsineus* на белки хлопка говорить не приходится. Точно так же позволительно усомниться и в том, что жиры и воски частично удаляются под действием пектиноразрушающих ферментов. Величины 0.42% (содержание жиров и восков в волокне до обработки) и 0.40% (содержание жиров и восков в волокне после ферментативного воздействия) настолько близки между собою, что незначительное расхождение между ними возможно объяснить ошибкой опыта.

Поэтому в таблице 6 в графе количества удаленных веществ мы для жиров и восков рядом с цифрой 4.8% в скобках и поставили цифру 0%, означающую, что жиры и воски полностью сохранились при ферментативной обработке.

Резко изменилось содержание золы. До обработки оно было равным 1.2%, после же обработки уменьшилось до 0.1%. Однако, зная химический состав золы хлопкового волокна, снижение ее содержания следует считать вполне естественным.¹¹ Все растворимые минеральные соли должны были уйти с волокна

при настаивании хлопка с ферментативной жидкостью в термостате в течение 72 часов, и кроме того, если придерживаться взгляда Ф. Эрлиха на состав пектиновых веществ, то с удалением последних мы освободили волокно от Са- и Mg-солей пектиновой кислоты, что также не могло не отразиться на уменьшении содержания золы. Содержание золы в волокне, ферментативно обработанном, вполне совпадает с содержанием ее в волокне, отбеленном в фабричном производстве, где мы также имеем величину, близкую к 0.1% ¹².

Определение медного числа¹³ и гидролизной разницы¹⁴ нам необходимо было, чтобы убедиться, в какой мере ферментативная обработка, удаляя пектиновые вещества, влияет на основное вещество хлопкового волокна — на целлюлозу, т. е. в какой мере целлюлоза при этой обработке химически меняется. Для медного числа ферментативно обработанного волокна мы имеем величину, близкую к нормальной величине медного числа волокна, очищенного обычным способом с едким натром, и лишь немного ее превышающую.¹⁵ Возможны два объяснения этого превышения медного числа: или при ферментативной обработке с волокна удалены не все редуцирующие вещества, так как суровое волокно обычно показывает высокое медное число (0.87), или же ферментативная обработка как-то химически затронула целлюлозу и от этого медное число повысилось. Учитывая, что показания химического анализа не подтверждают полного очищения целлюлозы от ее спутников в волокне при ферментативной обработке, мы откидываем возможность химического изменения целлюлозы и объясняем некоторое завышение величины медного числа хлопка обработанного культурой бактерии *Felsineus*, тем, что на волокне сохранилась еще часть редуцирующих веществ из числа естественных спутников целлюлозы. Наше соображение подтверждается результатами изучения степени очистки хлопчатобумажных тканей при различных вариантах технологического процесса в отбельной.¹⁶ Так, волокно, недостаточно очищенное в процессе беления, имело медное число 0.228—0.366, т. е. близкое к нашей цифре (0.26), тогда как волокно, нормально очищенное при отбельном процессе, показывает медное число, равное 0.08—0.1.

Точно так же величины гидролизной разницы волокна до и после обработки немного разнятся друг от друга (см. табл. 6), а это также подтверждает соображение, что целлюлоза химически не изменилась.

Таким образом обсуждение результатов химического анализа волокна позволяет нам с достаточной уверенностью сделать заключение, что при ферментативной обработке мы имеем действительно случай чрезвычайно мягкого воздействия на волокно, при котором целлюлоза химически не страдает и фермент действует в желаемом направлении специфично, не затрагивая или почти не затрагивая других естественных спутников целлюлозы.

Необходимо также иметь ясное представление, насколько полно ферментативная обработка удаляет пектиновые вещества. Сравнительно с волокном, отваренным на едком натре, при ферментативной обработке во всех случаях, несмотря на удлинение времени воздействия фермента и повторное использование свежих растворов, волокно при качественной реакции не представляется совершенно белым, оно едва заметно закрашено. При количественном анализе в случае ферментативно обработанного волокна при осаждении солянокислой и лимоннокислой вытяжек хлористым кальцием осадка не получается, но раствор через сутки дает некоторое помутнение. Отсюда мы заключаем, что при ферментативной обработке на хлопке все же остается какое-то очень незначительное количество пектиновых веществ, окончательное освобождение от которых представляет, повидимому, уже значительные затруднения.

Для того, чтобы убедиться, как изменились капиллярные свойства хлопка после ферментативной обработки, было определено его „адсорбционное число“. Для этой цели мы пользовались очищенным субстантивным красителем — прямым чистоголубым крашением вели 10 мин. при 50° , окрашенные образцы промывали в течение 30 секунд в 1.5% растворе поваренной соли и высушивали на воздухе. Краситель, перешедший на волокно, снимался 20% раствором пири-

дина и определялся количественно при помощи колориметра.¹ При колориметрировании пришлось пользоваться 2 приборами: обычным колориметром Дюбоска и колориметром фирмы Лейтц. Эта двойная проверка объясняется тем обстоятельством, что, работая вначале с колориметром Лейтц, мы получали для одного и того же объекта исследования значения, сильно отличающиеся от получаемых с колориметром Дюбоска.

Результаты опытов определения „адсорбционного числа“ приведены в таблице 7.

ТАБЛИЦА 7

Способ обработки	Адсорбция красителя по сравнению с исходным волокном	
	колориметр фирмы Лейтц	колориметр Дюбоск
Суровый хлопок	100	100
Хлопок, наход. в дистилл. воде 21 час.	108	108
Хлопок, наход. в воде при pH = 5.6 72 "	113	111
Хлопок, обработ. раствором Felsineus 24 часа	109	109
Хлопок, обработ. раствором Felsineus 21 час.	180	137
Хлопок, обработ. раствором Felsineus 72 "	200	160
Хлопок, очищенный по американскому станд. методу ¹⁷	200	160

Результаты изменения химического состава волокна, сопоставленные с изменением его капиллярных свойств, в связи с обработкой ферментативными растворами, указанные в таблице 8.

ТАБЛИЦА 8

Показатели до обработки	Содержание, в %	Адсорбция красителя, в %	Показатели после обработки 72 часа	Содержание, в %	Адсорбция красителя, в %
Пектиновые вещества	100	100	Пектиновые вещества	0	160/200
Белки	100		Белки	67	
Жиры и воски	100		Жиры и воски	100	
Зола	100		Зола	8.8	

Общее заключение

1. Были изучены различные ферменты и культуры бактерий, применяемые в процессе мочки лубяных волокон, с целью установления их пригодности для удаления пектиновых веществ с волокна хлопка. Были изучены така-дистаз, пектиноль, *Penicillium niger*, препарат *Penicillium* НИИПОЛа и культуры бактерий *Mucorans* и *Felsineus*. Действие ферментов было изучено в условиях температуры и среды, наименее влияющих на физическую и химическую природу волокна, при различной продолжительности обработки.

2. Наиболее благоприятные результаты в смысле срока и полноты удаления пектиновых веществ показали культуры бактерий *Mucorans* и *Felsineus*, из них *Felsineus* проявила себя особенно эффективно. Остальные изученные ферменты оказали весьма слабое действие на пектиновые вещества хлопка.

3. Исходя из данных химического анализа, величин медного числа и гидроразливной разницы, следует признать способ ферментативной очистки хлопка от пектиновых веществ чрезвычайно мягким в отношении влияния на химическую природу волокна и действующим специфически в определенном направ-

клетки. Целлюлоза при этом химически не меняется, а снижение содержания белков и азотных частей происходит вследствие растворения их в жидкости ферментативных растворов, а не за счет прямого действия фермента.

4. Изучением влияния капиллярных свойств волокна в связи с удалением пектиновых веществ ферментативным путем было установлено, что:

а) удаление пектиновых веществ резко сказывается на увеличении адсорбционной способности. Волокно, освобожденное ферментативно от пектиновых веществ, адсорбирует то же количество красителя, как и волокно, очищенное по стандартному химическому методу.

б) жиры и воскообразные вещества, сохраняясь при обработке ферментами в количестве, свойственном суровому хлопку, не оказывают влияния на его капиллярные свойства. Этим в полной мере подтверждаются выводы сообщения 1 нашей работы, где было обратное показано, что удаление жиров и восков с волокна при сохранении других естественных спутников целлюлозы на капиллярной способности почти не отражается;

в) полутное наблюдение за поведением азотистых веществ при удалении пектиновых веществ путем ферментативной мочки позволяет высказать предположение о слабом влиянии азотистых веществ на капиллярные свойства волокон. Вопрос этот ожидает своего исследования.

5. Если пектиновые вещества оказывают такое сильное действие на капиллярные свойства волокон, то это совершенно меняет установившееся представление о механизме очистки хлопчатобумажных волокон в технологическом процессе беления. Почти неизвестные до сего времени пектиновые вещества хлопка, обычно обозначаемые при химическом анализе волокна в качестве «экстрактивных веществ, свободных от азота», приобретают большое значение, а жиры и воски, трактуемые при этом процессе как наиболее препятствующие очистке, сходят по своему влиянию на нет.

6. В работе был впервые применен метод биохимических реакций для решения вопроса, лежащего в основу нашего исследования. Исходя из данных нашей работы, позволительно ожидать, что этот метод окажется полезным и впрямь при решении ряда других вопросов, имеющих или могущих возникнуть в химико-текстильном деле.

В заключение считаем своим приятным долгом отметить ценную помощь, оказанную нам проф. С. Ф. Цереветиновым (ЦЕНИБПИ), проф. А. П. Опариным, проф. В. А. Энгельгардом (Биохимический институт Академии Наук СССР) и старшим научным сотрудником М. Э. Коган (НИИПОЛ) предоставлением ферментативных препаратов и дачей советов по ряду вопросов, связанных с их применением, за что и приносим названным товарищам глубокую благодарность.

Работа продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Викторов и Е. О. Вильдт. Влияние естественных примесей к целлюлозе на способность хлопчатобумажного волокна окрашиваться. Сообщ. 1. Ж. Пр. X, IX, № 9, 1649 (1936). — 2. М. М. Чиликин и З. С. Розова. Пектиновые вещества хлопка. Хлопчатобумажная промышленность, 9, 88 (1937). — 3. И. П. Викторов и Г. П. Фридлянд. Влияние естественных примесей к целлюлозе на способность хлопчатобумажного волокна окрашиваться. Сообщ. II. Содержание пектиновых веществ в волокнах хлопка. Ж. Пр. X, т. XII, № 1, стр. 113 (1936). — 4. C. Oppenheimer. Die Fermente und ihre Wirkungen, 3, 926 (1928); H. v. Euler. Chemie der Enzyme, 3 Aufl. II, I Abschnitt, 451 (1928); K. Oppenheimer и P. Kuhn. Fermente (1932). — 5. F. Ehrlich. Cellulose Chemie, 11, S. 161 (1930). — 6. F. Ehrlich. Über die Pektolase, ein neu aufgefundenes Pektinferment. Bioch. Z., 250, S. 535 (1932); 251, S. 204 (1932). — 7. С. Ф. Цереветинов и О. П. Розанова. 1. Пектаза; 2. Влияние температуры и кислотности на коагуляцию пектина плодов пектазой; 3. Действие пектазы на пектин натуральных плодовых соков; 4. Удаление пектина из клеевального сока. Труды Научно-исследовательского биохимического института пищевой и вкусовой промышленности Наркомснаба СССР (ЦЕНИБПИ), III, 7, 251 (1932). — 8. А. П. Опарин и П. П. Яльцев. Применение така-диастаза в текстильной промышленности Изв. текстильн. промышл. и торг., 3, 81 (1930). — 9. Е. М. Попова. Получение препарата пектазы из *Botrytis cinerea*. Микробиология, IV, в. 2, 247 (1935). — 10.

М. М. Чиликин. Азот в хлопке и льне. Известия текстильной промышленности и торговли, 2, 50 (1929). — 11. Matthews-Andegaу. Textilfasern. 325 (1928). — 12. Kollmann. Melland Textil-Berichte, 3, (1927); Б. С. Воронков. Новый способ ускоренной отбели. Изв. текст. промышл. и торг., 8—9, 84 (1930). — 13. В. Кинд. Беление растительных волокон, 452 (1938). — 14. П. Геерманн. Текстильно-химические исследования (1933); П. П. Шориги. Химия целлюлозы, 96 (1936). — 15. А. Ф. Ломанович. Способ сокращения времени варки товара в отбельной. Изв. текст. промышл. и торг., 4, 38 (1927); В. Кинд. Беление растительных волокон, 454 (1938). — 16. П. М. Погожев. Методика оценки отваренных и отбеленных хлопчатобумажных тканей. Бюлл. НИТИ № 9 (1934); В. Кинд. Беление растительных волокон, 456 (1939). — 17. К. Гесс. Химия целлюлозы и ее спутников, 152 (1934)

Поступило в Редакцию
11 сентября 1938 г.

L'INFLUENCE DES IMPURETÉS NATURELLES DE LA CELLULOSE SUR LA CAPACITÉ DE LA FIBRE DE COTON D'ÊTRE TEINTE

Mémoire III

P. P. Viktorov et V. E. Ivanova

1. On a étudié l'éloignement des substances pectiniques du coton à l'aide des ferments dans le but d'établir, à quel point les substances pectiniques influencent le passage du colorant substantiel sur la fibre.

2. Par la méthode de traitement fermentatif on parvient à éloigner entièrement les substances pectiniques de la fibre, sans toucher la teneur en graisses et en cires, et faisant seulement baisser un peu la teneur en protéines.

3. L'éloignement des substances pectiniques détermine d'une manière sensible l'accroissement de la capacité adsorptive de la fibre à l'égard des colorants.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ЭФИРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

VI. КСАНТОГЕНИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ *

З. Роговин и Р. Нейман**

Лаборатория химической переработки целлюлозы Химико-технолог. инст. им. Менделеева,
Москва

Необходимость образования алкали-целлюлозы как предварительного и обязательного условия для проведения процесса ксантогенирования является, по нашему мнению, не вполне обоснованной как с теоретической, так и с экспериментальной стороны. Безусловно, что наличие определенного количества щелочи, адсорбированной целлюлозным волокном или находящейся в растворе, является при проведении реакции ксантогенирования необходимым, так как образующаяся целлюлозо-ксантогеновая кислота, как известно, в свободном виде не существует и может быть выделена в виде более или менее стабильного соединения только как соответствующая соль, в частности, в виде натриевой соли ксантогеновой кислоты. Из этого факта еще нельзя, однако, сделать вывод о необходимости предварительного образования индивидуального химического соединения, образующегося при действии на целлюлозу раствором едкого натра определенной концентрации (не ниже 16—18%) при определенной температуре и характеризуемого наличием определенной рентгенограммы.

Одним из основных факторов, определяющих условия проведения процесса этерификации целлюлозы и состав полученного продукта, является интенсивность связи между отдельными цепями. Чем больше интенсивность связи между цепями (при одной и той же энергии взаимодействия между гидроксильными группами отдельных глюкозных остатков и молекулами этерифицирующего реагента), тем труднее протекает процесс этерификации и тем меньше соответственно и степень этерификации получаемого продукта. Основным методом уменьшения интенсивности связи между отдельными целлюлозными цепями в силу резкого экспоненциального уменьшения интенсивности действия междумолекулярных сил при увеличении расстояния является увеличение расстояния между цепями, что реализуется, в частности, в процессе набухания целлюлозы.¹ С целью элиминирования или значительного уменьшения влияния этого фактора (интенсивности связи между цепями) на условия этерификации целлюлозы при действии на нее сероуглерода мы считали необходимым изучить процесс ксантогенирования целлюлозы в растворе, с тем, чтобы на основании полученных данных попытаться более обосновано подойти к изучению процесса ксантогенирования целлюлозы в гетерогенной среде.

Ксантогенирование целлюлозы, предварительно растворенной в различных органических основаниях, проводилось в последнее время Лизером,² который получил при проведении процесса этерификации в гомогенной среде высоко-

* V сообщение, Роговин и Иванова (Ж. О. Х., печатается).

** Экспериментальная часть проведена при участии мл. химика Гришиной.

этерифицированные продукты. Однако специфические условия проведения этого процесса Лизером (растворение целлюлозы в растворе органических оснований, а не NaOH — сравнительно высокие концентрации этих оснований в растворе) не дают возможности на полученных им данных сделать вывод по интересующему нас вопросу о том, насколько условия проведения процесса ксантогенирования в растворе, т. е. при значительном ослаблении сил связи между цепями, позволяют изменить условия ксантогенирования целлюлозы и, в частности, уменьшить концентрацию щелочи, необходимую для последующего образования ксантогената.

Для выяснения этого вопроса мы проводили ксантогенирование целлюлозы (или гидрат-целлюлозы) в растворе NaOH, при различной концентрации едкого натра и целлюлозы в растворе. В качестве исходного препарата в первоначальных сериях опытов применялся вязкозный шелк (гидрат-целлюлоза), который полностью растворился в 9—10% растворе NaOH при пониженной температуре.³ Полученный раствор целлюлозы разбавлялся водой с целью получения растворов с различным содержанием щелочи, и затем проводилось ксантогенирование. Благодаря наличию отчетливо выраженного явления гистерезиса, выпадение целлюлозы из раствора не происходило даже при понижении концентрации щелочи в растворе (при разбавлении) до 2%. Полученные данные (см. экспериментальную часть, табл. 1) показывают, что ксантогенирование целлюлозы происходит и в растворах целлюлозы, с пониженной концентрацией NaOH. Так, например, при понижении концентрации NaOH в растворе с 10 до 4% степень этерификации целлюлозы остается практически без изменения („полимер“ равен 1.4—1.5) и превышает степень этерификации, достигаемую при обычном, применяемом в технике, методе ксантогенирования. При дальнейшем понижении концентрации NaOH в растворе до 2% степень этерификации целлюлозы понижается („полимер“ увеличивается до 2.0—2.5), однако процесс ксантогенирования протекает достаточно интенсивно.

Получение ксантогената при действии сероуглерода на раствор целлюлозы в разбавленной щелочи происходит не только для растворов гидрат-целлюлозы (вязкозного шелка), но и для растворов сульфитной целлюлозы. Так, например, если обработать целлюлозу 10% раствором NaOH при -10° в течение 1 часа (при этой обработке растворяется 25% от веса целлюлозы)³ и полученный фильтрат обработать сероуглеродом, то получается также ксантогенат, хотя и более низкой степени этерификации, чем при ксантогенировании эквипонцентрированных растворов гидрат-целлюлозы.

Можно было предположить, что при обработке целлюлозы щелочью при пониженных температурах образование алкали-целлюлозы происходит уже при тех концентрациях щелочи, которые применяются для обработки целлюлозы, так как известно, что при понижении температуры соответственно уменьшается и концентрация щелочи, необходимая для образования нового химического соединения, т. е. алкали-целлюлозы.

Это предположение является принципиально вполне возможным, однако проведенная экспериментальная проверка этого вопроса (см. рис. 1) показала, что при понижении температуры до -2° минимальная концентрация щелочи, при которой происходит образование алкали-целлюлозы, понижается с 16 до 10%, и поэтому предположение о возможности образования при этих температурах нового индивидуального химического соединения при действии на целлюлозу 3—4% раствором NaOH является необоснованным и противоречит полученному экспериментальному материалу.

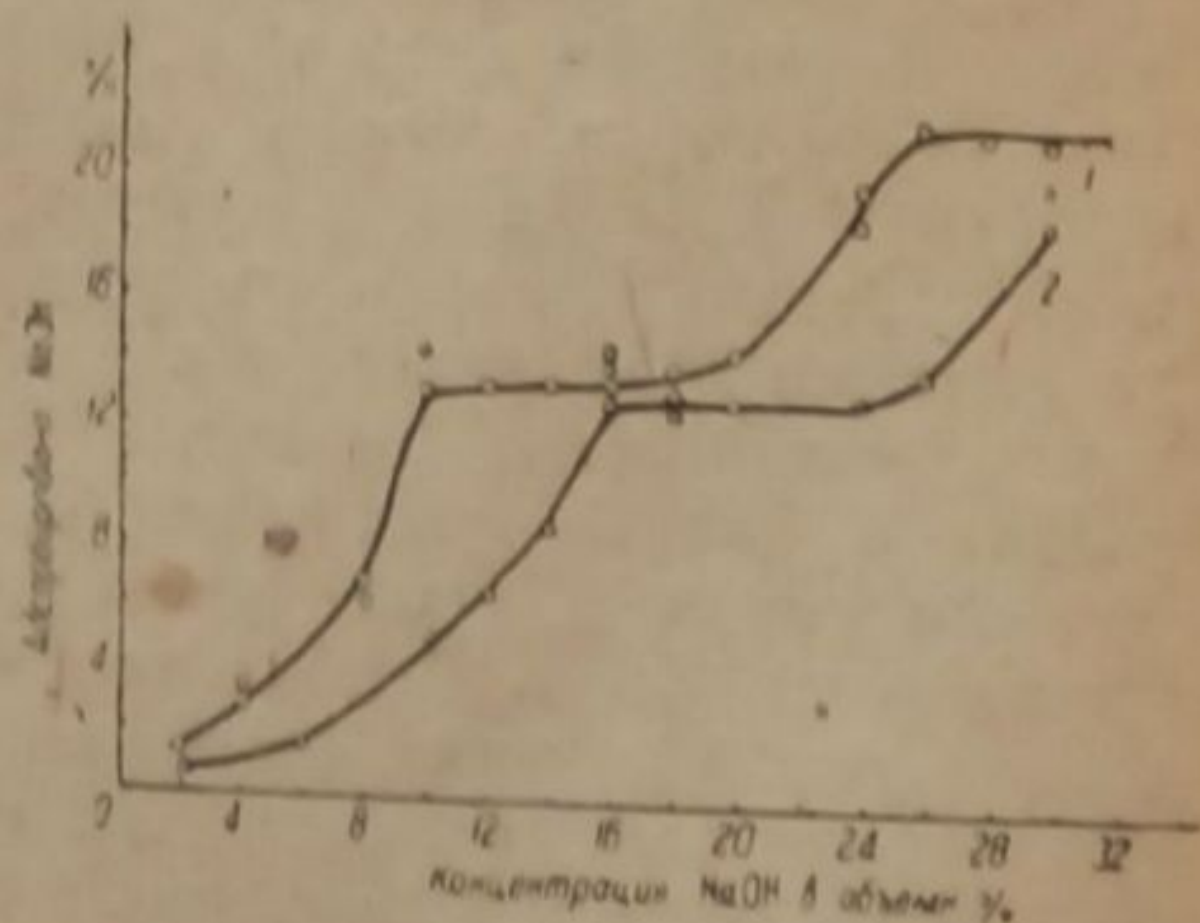


Рис. 1. Адсорбция NaOH на растворах различной концентрации.

1 — при -2° ; 2 — при $+20^{\circ}$

Полученные экспериментальные данные о возможности получения ксантогената целлюлозы при этерификации целлюлозы в растворе разбавленного NaOH желательнее было сопоставить с результатами ксантогенирования целлюлозы, предварительно обработанной растворами едкого натра различной концентрации в гетерогенной среде. Если исходить из вышеприведенного положения о том, что одним из основных факторов, определяющих реакцию, при процессе ксантогенирования, является интенсивность связи между цепями, определяемая, при прочих равных условиях, степенью набухания целлюлозы, то естественно было предположить что при обработке целлюлозы раствором NaOH более низкой концентрации, чем та, которая обуславливает образование нового индивидуального химического соединения, и последующей обработке сероуглеродом также произойдет образование ксантогената. Для проверки этого предположения мы обрабатывали целлюлозу в одних и тех же условиях раствором NaOH различной концентрации (концентрация NaOH последовательно понижалась от 14 до 4%) и, после отжима избытка NaOH целлюлоза, пропитанная раствором NaOH различной концентрации, подвергалась обработке CS₂. Полученные данные (см. экспериментальную часть, табл. II) показывают, что и в гетерогенной среде ксантогенирование целлюлозы происходит при действии сероуглерода на целлюлозу, предварительно обработанную разбавленными растворами NaOH такой концентрации, при которой образование алкали-целлюлозы безусловно не может иметь места.* При обработке целлюлозы 14—6% растворами едкого натра с последующей обработкой сероуглеродом получается ксантогенат целлюлозы, примерно, одной и той же степени этерификации („полимер“ = 2), при дальнейшем понижении концентрации NaOH, применяемого для обработки целлюлозы, до 4% и последующем ксантогенировании также получается ксантогенат, хотя и несколько более низкой степени этерификации („полимер“ = 3.2).

Ксантогенаты, полученные при предварительной обработке целлюлозы щелочами различной концентрации и обладающие, как уже указывалось выше, практически одинаковой степенью этерификации, значительно отличаются между собой по растворимости. Чем ниже концентрация щелочи, применявшейся для обработки целлюлозы, тем меньше растворимость полученного ксантогената, при одной и той же средне-статистической степени этерификации. Так, например, целлюлоза, обработанная 14—12% раствором NaOH, дает при последующем ксантогенировании полностью растворимый (с небольшим количеством волоконца) в 6% NaOH продукт, в то время как целлюлоза, обработанная 6—8% раствором NaOH, затем подвергнутая ксантогенированию, дает продукт, растворимость которого не превышает 70—80% (от общего веса ксантогената). Этот факт нельзя объяснить недостаточной равномерностью этерификации и наличием так наз. поверхностной реакции, так как все процессы ксантогенирования целлюлозы протекают на поверхности ориентированных участков цепей (рентгенограмма алкали-целлюлозы при ксантогенировании не меняется)⁴ и, кроме того набухание целлюлозы в 8—10% растворе NaOH происходит более интенсивно, чем в 16% растворе NaOH, благодаря чему последующий процесс этерификации также должен протекать более равномерно. Различную растворимость продуктов одной и той же степени этерификации нельзя объяснить и различной длиной цепей в растворимой и нерастворимой „фракции“ ксантогената, так как нерастворимый продукт также представляет собою ксантогеновый эфир целлюлозы, а не исходную, неэтерифицированную целлюлозу. Кроме того, в 7% растворе NaOH, который мы применяли как

* Под образованием алкали-целлюлозы мы понимаем появление в результате действия на целлюлозу раствора NaOH определенной концентрации, нового химического соединения, характеризуемого, в частности, как уже указывалось выше, появлением новой рентгенограммы. Возможно, конечно, что и при действии на целлюлозу более разбавленных растворов NaOH образуются небольшие, рентгенографически не определяемые количества алкали-целлюлозы, однако в этом случае говорить об образовании нового соединения, по нашему мнению, нецелесообразно.

растворитель ксантогената, растворяются, как известно, ксантогенаты различной степени этерификации ($\gamma =$ от 300 до 25 или с „полимером“ от 0.3 до 4) и с различной длиной цепи.

Мы считаем, что одним из возможных и вероятных объяснений этого интересного факта является предположение о частичном сохранении в ксантогенате, полученном при действии CS_2 на целлюлозу, предварительно обработанную раствором $NaOH$, пониженной концентрации, мостичных связей, которые, по видимому, имеются в исходных целлюлозных препаратах. Предположение о наличии мостичных связей между отдельными цепями в натуральном целлюлозном волокне, выдвинутое в последнее время Штаудингером³ для объяснения отдельных аномалий, имеющих место при процессе растворения эфиров целлюлозы (в частности триацетатов), является, по нашему мнению, очень плодотворным и заслуживающим внимания для дальнейшей разработки. Эти „мостичные“ связи между отдельными цепями (о характере этих связей в настоящее время еще нельзя делать каких-либо определенных предположений), образующиеся в процессе биохимического синтеза целлюлозы, и обуславливающие, по аналогии с „трехмерными“ молекулами, нерастворимость целлюлозы или ее производных, по видимому, разрушаются при действии минеральных кислот и концентрированных щелочей. При действии на целлюлозу растворов щелочей пониженной концентрации полного разрушения этих мостичных связей не происходит и соответственно не происходит и полного растворения получаемых эфиров целлюлозы. Если это предположение правильно, то для ксантогената, полученного из гидрат-целлюлозы, регенерированной из растворов целлюлозы, у которой, следовательно, эти связи между отдельными цепями главных валентностей полностью разрушены, должна существовать определенная связь между степенью этерификации и растворимостью данного препарата. Проведенные опыты показали, что при действии на гидрат-целлюлозу (вискозный шелк) как 16% так и 4% раствора $NaOH$ и последующем ксантогенировании этих препаратов, получают ксантогенаты, примерно, одинаковой степени этерификации (полимер = 1.6—1.8), причем оба продукта полностью растворимы не только в 7% но и в 4% растворе едкого натра. Этот факт получения полностью растворимого ксантогената при действии на гидрат-целлюлозу 4% раствором $NaOH$ с последующей обработкой CS_2 в гетерогенной среде представляет большой интерес и в известной степени подтверждает вышеприведенное предположение о причинах неполной растворимости ксантогената, полученного из исходной целлюлозы, предварительно обработанной раствором $NaOH$ пониженной концентрации.

Учитывая все вышеприведенные данные, мы считаем возможным ввести ряд уточнений в существующие представления о механизме реакции ксантогенирования целлюлозы, которую, по нашему мнению, наиболее правильно представлять следующим образом: ксантогенат целлюлозы получается при действии ангидрида дитиоугольной кислоты (т. е. CS_2) на целлюлозу. Предварительными условиями для протекания этой реакции является уменьшение интенсивности связи между цепями (что реализуется в процессе набухания целлюлозы) и наличие определенного количества щелочи для образования соответствующей соли ксантогеновой кислоты, так как ксантогеново-целлюлозная кислота в свободном виде не существует. Предварительная обработка целлюлозы щелочью, хотя и более низких концентраций, чем это применяется обычно, нужна для набухания целлюлозы и связывания образующейся ксантогеновой кислоты (не исключается возможность, что и при этих пониженных концентрациях щелочи образуется в очень небольших количествах алкали-целлюлоза). Однако для получения технически пригодного продукта обработка целлюлозы (а не гидрат-целлюлозы) растворами $NaOH$ пониженной концентрации (ниже 10—12%) не представляется возможной, так как при этих условиях получается не полностью растворимый ксантогенат. Этот факт можно, по видимому, объяснить тем, что мостичные связи, существующие между отдельными цепями главных валентностей, не полностью или чрезвычайно медленно разрушаются при действии растворов $NaOH$ пони-

женной концентрации, и этим обстоятельством (а не образованием нового химического соединения) и объясняется необходимость применения 16—18% раствора NaOH для предварительной обработки целлюлозы. При получении ксантогената из гидрат-целлюлозы необходимость в предварительной обработке концентрированным раствором NaOH отпадает по вышеуказанным причинам. Дальнейшая работа по изучению механизма реакции ксантогенирования моно- и полисахаридов нами продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения раствора целлюлозы в щелочи вязкозный шелк обрабатывался 10% раствором NaOH в течение 1 часа при температуре -3° . Полученный раствор разбавлялся водой для получения раствора с требуемой концентрацией щелочи и затем к раствору прибавлялся сероуглерод. CS₂ брался значительный избыток по техническим причинам (CS₂ не смешивается с разбавленным раствором щелочи), так как проведение процесса ксантогенирования в гомогенной среде в лабораторных условиях представляет значительное затруднение. Ксантогенирование в гомогенной среде проводилось при непрерывном перемешивании или встряхивании раствора (для избежания расслоения раствора и оседания CS₂ на дно банки) при пониженной температуре. Время ксантогенирования в большинстве проведенных опытов составляло 1.5—2 часа. Определение степени этерификации ксантогената в растворе производилось по уточненному и модифицированному методу, который дает достаточно точные, воспроизводимые результаты⁶ и описан ниже. Полученные данные приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Ксантогенирование гидрат-целлюлозы в растворе

Состав раствора		% CS ₂ (в % от веса целлю- лозы)	Условия ксантогенирования		Степень этерифи- кации ксанто- гената (по поли- меру)
% целлюлозы	% NaOH		время (мин.)	t°	
8	7.0	125	90	(-3)	1.6
5	10.0	500	75	(-3)	1.6
5	10.0	400	240	(-3)	1.1
2.5	5.0	400	90	(-3)	0.95
2.5	5.0	200	90	(-3)	1.2
2	4	200	240	(-2)	1.1
2	4	200	240	(-2)	1.3
2	3.3	100	90	(-2)	1.3
2	3.3	100	90	(-2)	1.7
1.0	2.0	200	240	(-2)	2.16
1.0	2.0	200	240	(-2)	1.34

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что даже в 2% растворе NaOH процесс ксантогенирования протекает достаточно интенсивно. Характерно отметить, что при ксантогенировании целлюлозы в 4—10% растворе NaOH получают ксантогенаты примерно в 2 раза более высокой степени этерификации, чем получаемые при обычных условиях ксантогенирования в гетерогенной среде.

Для выяснения изменения характера сорбции целлюлозой едкого натра из растворов при различной температуре производилось определение сорбции при температуре (+20°) и (-2°). Полученные данные приведены на рис. 1.

Для выяснения возможности образования ксантогената при действии CS₂ на целлюлозу, обработанную раствором NaOH различной концентрации, суль-

фитную целлюлозу обрабатывали раствором NaOH различной концентрации в течение 30 мин. при температуре $+20^{\circ}$, затем избыток щелочи отжимали (до тройного веса) и полученную щелочи-целлюлозу обрабатывали 70—80% CS_2 (от веса целлюлозы). Полученный ксантогенат растворяли в щелочи и определяли степень его этерификации путем определения „полимера“. В тех случаях, когда полученный ксантогенат не растворялся полностью в щелочи, отфильтровывали нерастворившуюся часть и определяли дополнительно степень этерификации растворимой части („полимер“ пересчитывался на исходный продукт).

Полученные данные приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации NaOH, применяемого при замочке, на степень этерификации и растворимость получаемого ксантогената

№ п/п	% при замочке	Полимер	Растворимость	Примечание
1	14	1.4—1.9	Полностью	Состав вязкого раствора: 7% целлюлозы, 7% NaOH
2	10	1.9	Почти полностью	
3	8	2.0		
4	6	2.2	Раств. на 80%	
5	4	3.2	Раств. на 80—70%	

Методика определения CS_2 , связанного в ксантогенате

Навеска ксантогената в 5 г (отвешивается в бюксе на аналитических весах) переносится через воронку в мерную колбу емкостью на 200 мл. Бюкс и воронка смываются 100—150 мл 4% раствора NaOH. Ксантогенат в мерной колбе растворяется этой щелочью при энергичном встряхивании до полного исчезновения комочков (не больше 1 часа). Затем мерная колба доливается до метки той же 4% щелочью.

10 мл полученной вязкости титруются нормальным раствором уксусной кислоты в присутствии фенолфталеина. Это предварительное титрование производится для того, чтобы точно установить количество уксусной кислоты, необходимой для добавления при производстве самого определения с тем, чтобы избежать возможного разрушения ксантогената при избытке уксусной кислоты.

Для определения берутся две банки емкостью по 500 мл, снабженные резиновыми пробками, в которые вставлены капельные воронки и отводные трубки с кранами (или надежными зажимами), через которые в банках создается вакуум.

В обе банки вносится по 20 мл приготовленного раствора вязкости, после чего банки плотно закрываются пробками; через отводные трубки создается вакуум, достаточный для введения в банку всех добавок и промывных вод из капельной воронки без сообщения с воздухом. В одну пробу добавляется небольшой избыток уксусной кислоты. Например, если по предварительному титрованию на 10 мл раствора вязкости пошло 8.2 мл норм. раствора CH_3COOH , то к пробе в 20 мл вязкости добавляется $8.2 \times 2 = 16.4$ мл норм. раствора CH_3COOH плюс небольшой избыток в 0.5 мл; следовательно, всего 16.9 мл титрованной уксусной кислоты; к другой пробе добавляется 20 мл 15% H_2SO_4 (отмеривается цилиндром).

Обе добавки кислоты производятся через капельную воронку по каплям при энергичном встряхивании, после чего пробы оставляются стоять в течение 5 мин. для того, чтобы реакции в них прошли полностью. По истечении этого времени в обе банки таким же образом добавляется по 25 мл п/10 раствора иода. После добавки иода капельные воронки промываются 3—4 раза небольшими порциями дистиллированной воды (общее количество дистиллированной воды

на каждую пробу — 50 мл), содержимое банок еще раз энергично встряхивают, снимают резиновые пробки и избыток вода в обеих пробах титруют 0.1 н. раствором гипосульфита с индикатором крахмалом, как обычно.

Выводы

1. Изучался процесс ксантогенирования в гомогенной и в гетерогенной среде для целлюлозы, предварительно обработанной растворами едкого натра различных концентраций.

2. Полученные экспериментальные данные дают возможность сделать вывод о том, что ксантогенирование целлюлозы происходит как в гомогенной, так и в гетерогенной среде при обработке целлюлозы растворами едкого натра значительно более низких концентраций, чем те, которые обычно применяются для мерсеризации целлюлозы.

При предварительной обработке целлюлозы 4—6% растворами NaOH получаются ксантогенаты нормальной степени этерификации, но с пониженной растворимостью в щелочи.

3. Приводятся возможные объяснения этих фактов и предлагается ряд дополнительных уточнений для понимания механизма реакции ксантогенирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hussey и Scherer. J. Am. Ch. Soc., 53, 2344 (1931). — 2. Lieser und Ebert. Lieb. Ann., 528, 276 (1937). — 3. Нейман, Обоги, Роговин. Пр. орг. хим., 13, № 21 (1936). — 4. Hess Trognus. Cell., 13, 84 (1936). — 5. Staudinger und Daumiller. Lieb. Ann., 529, № 3 (1937). — 6. Нейман и Степанова. Бюлл. ГУИВа, № 3—4 (1937).

Поступило в Редакцию
29 сентября 1938 г.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA STRUCTURE DES SOLUTIONS DES ÉTHERS DE LA CELLULOSE

VI. LA XANTHOGÉNATION DE LA CELLULOSE DANS LES SOLUTIONS

Z. Rogovin et R. Neumann

1. On a étudié le procès de la xanthogénéation dans les milieux homogène et hétérogène avec la cellulose préalablement traitée par des solutions de soude caustique de différentes concentrations.

2. Les données expérimentales obtenues donnent la possibilité de conclure que la xanthogénéation de la cellulose se produit dans le milieu homogène, ainsi que dans le milieu hétérogène lors du traitement de la cellulose par les solutions de soude caustique de concentrations beaucoup moins hautes que celles dont on se sert ordinairement pour la mercérisation de la cellulose.

Dans le cas où la cellulose est préalablement traitée par des solutions de 4—6% de NaOH, on obtient des xanthogénates à un degré normal d'éthérification mais qui sont moins facilement solubles dans l'alcali.

3. On cite des explications possibles de ces faits et on propose quelques précisions supplémentaires pour baisser le mécanisme de la réaction de la xanthogénéation.