

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ ИЗМЕНЯТЬ ПОТЕНЦИАЛ
СИСТЕМЫ $\frac{\text{ХИНОН}}{\text{ГИДРОХИНОН}}$

И. И. Гантимуров

Люблинская лаборатория треста Мосочиствод

В биологии во многих случаях, когда потенциал изучаемого объекта плохо воспроизводится или вообще трудно поддается непосредственному измерению, его определяют по способности данной среды восстанавливать или окислять некоторые обратимые окислительно-восстановительные системы. В отношении почв нашла применение их способность окислять или восстанавливать систему $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$. Этим обстоятельством впервые пользовался А. В. Трофимов.¹

Известно, что потенциал среды, инертной в окислительно-восстановительном отношении, в смеси с хингидроном выражается точной зависимостью от рН. На этом принципе основано применение хингидронового электрода при измерении концентрации водородных ионов в жидкостях и суспензиях почв.² Если же мы создадим постоянную концентрацию водородных ионов в среде, активно реагирующей с хингидроном, то по величине изменения потенциала смеси данной среды с хингидроном, можем составить представление об ее окислительно-восстановительном состоянии. В самом деле, потенциал системы $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$ определяется уравнением:³

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ch]}{[h]} + \frac{RT}{2F} \ln (k_{r_1} k_{r_2} + k_{r_1} h + h^2).$$

При постоянной величине $[H]$ в пределах рН < 8.5:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ch]}{[h]} + E'_0.$$

Теперь допустим, что почва, с которой мы смешали хингидрон, обладает определенной концентрацией ОХ-формы; тогда потенциал смеси будет уменьшаться до тех пор, пока не произойдут все возможные в данном случае реакции окисления и восстановления. Величину потенциала смеси в любом пункте течения реакции в общем виде можно выразить уравнением:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_2 [OX] + k_2'' [O_2] + k_2' [ch]}{k_1 [h]} + E'_0. \quad (1)$$

где k_2 и k_2'' — константы скорости реакций между O_2 и ОХ-формой почвы и гидрохиноном. Из этого выражения следует, что потенциал смеси зависит также и от скорости реакций между ОХ-формой почвы и гидрохиноном. Значение кислорода, в данном случае, нам кажется, в сильной степени подчиненным. Так как реакции между окисляющим веществом почвы и хингидроном не моментальны, время их взаимодействия, очевидно, должно иметь значение при

измерении потенциала смеси. Кроме того, количество хингидрона, как постоянного источника хинона и гидрохинона, является одним из определяющих факторов потенциала смеси.

Уравнение

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ch]}{[h]} + E'_0$$

можно представить так:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ch]}{[c - ch]} + E'_0,$$

где $[c]$ — концентрация хингидрона. Продифференцировав его по ch , получим:

$$\frac{dE}{d[ch]} = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{[ch]} + \frac{1}{[c - ch]} \right) = \frac{RT}{2F} \frac{[c]}{[ch] \cdot [c - ch]}.$$

В момент, когда реакция окончена:

$$\frac{RT}{2F} \frac{[c]}{[ch] \cdot [c - ch]} = 0,$$

после преобразования получаем:

$$\begin{aligned} [ch]^2 - [c][ch] + \frac{RT}{2F}[c] &= 0 \\ [ch]_1 + [ch]_2 &= [c], \end{aligned}$$

при максимальном значении $[ch]_1$, $[ch]_2 = 0$. Следовательно, наибольшее значение какое может иметь $[ch]$, это — равняться начальной концентрации хингидрона т. е. $[ch] = [c]$. Таким образом в точке полного окисления гидрохинона начальной концентрации хингидрона в хинон, система вступит во взаимодействие с новой концентрацией хингидрона; если в почве есть еще источники окисления, то и эта концентрация хингидрона превратится в концентрацию хинона, пока не иссякнут все окислительные возможности почвы. Понятно, что в этом окончательно установившемся равновесии система будет вполне обратима, и потенциал ее будет определяться уравнением:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ch]}{[c]} + E'_0, \quad (2)$$

так как первые два члена числителя в уравнении (1), по сравнению с величиной $[ch]$ в пункте установления равновесия в системе, не будут иметь никакого значения. $[ch]$ и $[c]$ — насыщенные растворы хинона и хингидрона, а E'_0 — при постоянном рН — независимая постоянная величина.

Если, наоборот, почва обладает определенной концентрацией Red-формы, что и бывает обычно, то хингидрон будет восстанавливаться и будет реагировать с новой концентрацией хингидрона. Начальная концентрация хингидрона превратится в концентрацию гидрохинона, которая может также перейти в гидрохинон и так далее, пока восстановительная способность почвы при данных условиях не будет равна 0.

Уравнение

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ch]}{[h]} + E'_0$$

можно написать в виде

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[c - h]}{[h]} + E'_0,$$

продифференцировав по h , получим:

$$[h]^2 - [c] \cdot [h] - \frac{RT}{F} [c] = 0$$

$$[h]_1 + [h]_2 = [c],$$

т. е. наибольшее значение, какое может иметь $[h]$, равно концентрации хингидрона. Следовательно, в окончательно установившемся равновесии между хингидроном и почвой, обладавшей определенной концентрацией Red-формы, потенциал смеси выражается уравнением:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[c]}{[h]} + E'_0, \quad (3)$$

где $[c]$ и $[h]$ — насыщенные растворы хингидрона и гидрохинона, а E'_0 — постоянная для данного рН. Уравнение потенциала смеси до установления равновесия, пользуясь схемой рассуждений Н. И. Некрасова,⁴ можно выразить так:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k'_2 [ch] + k_2 [O_2]}{k'_1 [h] + k_1 [Red]} + E'_0. \quad (4)$$

Это уравнение, когда смесь прореагирует, т. е. когда $k_1 [Red]$ будет достаточно малым, чтобы его величиной можно пренебречь, легко преобразовать в уравнение (3). Исходя из выше данной схемы рассуждений, если к забуференной почве при определенном рН прибавлять различные количества хингидрона, то потенциал будет повышаться и по достижении равновесия между количеством прибавленного хингидрона и восстановительной активностью почвы останется постоянным. Наибольшая разница в величине потенциала хингидрона при данном рН в смеси с чистым промытым кварцевым песком и в смеси с исследуемой почвой, при том же рН, также будет постоянной. Мы эту величину назвали эффектом разложения почвой хингидрона.⁵ В виду ее хорошей воспроизводимости (с точностью до 1 мВ), эта величина может служить вполне объективным показателем окислительно-восстановительных условий в почве.

Четырехлетние наблюдения за почвами московских полей фильтрации и полей орошения показали, что вследствие их высокой биологической активности окислительно-восстановительные условия в них резко изменяются во времени и непосредственно сказываются и на очистке сточной жидкости и на произрастаемых культурах. Ниже дается табл. 1, из которой следует, что только 10% исследованных образцов не давали эффекта разложения хингидрона, остальные 64 из каждых 100 образцов восстанавливали хингидрон и только 26 окисляли.

ТАБЛИЦА 1

Величина эффекта разложения почвой хингидрона в различных образцах почв полей орошения и полей фильтрации

Эффект разложения почвой хингидрона	В количестве образцов	В каждом ста образцах
при рН = 3.60—4.20		
От 0 до ± 1 мВ	18	10
" ± 1 " ± 10 "	92	50
" ± 10 " ± 20 "	33	18
" ± 20 " ± 50 "	20	11
" > ± 50 "	21	11

Всего 184 определения, из них:

1. Общее число образцов, окисляющих хингидрон, — 48—26%.
2. Общее число образцов, восстанавливающих хингидрон, — 118—64%.

Описание определения

Определение производится в живой почве, вскоре после взятия образца в поле. Навеска около 10 г сухого вещества почвы, влажной почвы от 12 до

18 г. Если почва слишком суха, при влажности меньше 30% капиллярной влагоемкости, то навеску надо увлажнить до 60 или 100% капиллярной влагоемкости и тогда уже производить с ней дальнейшие манипуляции. При малых влажностях очень плохо растворяется буфер, если он добавляется в сухом виде, сильно повышается температура смеси, и трудно обеспечить надлежащий контакт электрода с почвой, вследствие чего недостаточно увлажненная почва, смешанная с буфером и хингидроном, дает то меньший, то больший и вообще трудно воспроизводимый потенциал.

Основным буфером служит смесь бифталата магния и фталевой кислоты $pH=4.2$; затем смесь бифталата калия и $NaOH$, $pH=5.2$, и смесь буре и борной кислоты + $NaCl$ с $pH=6.4$. Первая смесь готовится по описанию А. В. Трофимова,¹ последние две по таблицам буферных смесей и употребляются в виде насыщенных растворов. Количество буфера, которое необходимо прибавить к почве, чтобы смесь ее с буфером и хингидроном имела pH буфера, зависит от свойств почвы и лучше его предварительно определить. В пять толстостенных сушильных стаканчиков или в пять тиглей, объемом около 20 мл, берут навески влажной почвы по 15 г и прибавляют к ним навески буфера: 0.250, 0.500, 1.00, 2.00, 2.50 г; хорошо перемешав стеклянной палочкой, ко всем навескам, одновременно, прибавляют одинаковые количества хингидрона. Через 5—8 мин. после вторичного тщательного перемешивания вставляют в смесь электрод и через 10 мин. контакта почвы с хингидроном производят отсчет.

Пример:

Количество буфера в г	E_h смеси в mV
0.250	400
0.500	403
1.00	405
2.00	404
буфер в смеси с песком	403.5

При исследовании почв московских полей фильтрации буфера употреблялись в навесках не больше:

1. Смесь бифталата магния и фталевой кислоты 1—1.2 г
2. Смесь бифталата калия и $NaOH$ 0.5 г
3. Боратная смесь в виде насыщенного раствора 2.0 мл

Количество прибавляемого хингидрона учитывается точно, так как оно, само по себе, вне зависимости от величины эффекта разложения почвой хингидрона, может характеризовать окислительно-восстановительное состояние почвы. При этом поступают так же, как и при установлении необходимого количества буфера. К равным навескам сырой почвы прибавляют одно и то же количество буфера, определенное ранее. Затем в хорошо размешанной забуференной почве прибавляют хингидрон в количестве от 10 до 500 мг и больше. В первой навеске потенциал измеряют без хингидрона и потому после 20 мин. контакта электрода с почвой, причем в цепь испытуемого элемента включают сопротивление 5000—6000 Ω . В пробах же с хингидроном потенциал измеряют по истечении 10 мин. после смешивания; через 1—2 мин. после первого можно сделать еще один отсчет. Если изменения потенциала нет или оно равно 1 mV, то записывают последнее показание. При большем изменении потенциала ждут, пока он не будет постоянным. Вычисление потенциала производится как обычно (см. у Н. И. Некрасова⁶).

Из данных табл. 2 (стр. 420) обращает на себя внимание, во-первых, отмеченная Willis⁷ и Heintze⁸ весьма общая зависимость E_h почвы от концентрации водородных ионов в ней и, во-вторых, непостоянство восстановительного эффекта почвы в разных пределах pH . Наибольший эффект при $pH=6.4$, меньше при $pH=5.2$ и наименьший при $pH=3.7$. Что касается связи величины

E_h почвы с ее рН, то в подтверждение данных табл. 2 приведем величины E_h и рН одной и той же почвы, подвергнутой различным срокам электролиза:

рН	E_h в mV	рН	E_h в mV
3.57	498	4.14	465
3.71	490	4.65	436
3.81	484	5.56	388

ТАБЛИЦА 2

Величина E_h почвы при различном рН в смеси с разными количествами хингидрона

Навеска почвы 15 г

Влажность 40%

№№ п.п.	Количество хингидрона в мг	E_h в mV		
		рН = 3.7	рН = 5.2	рН = 6.4
1	Без хингидрона	157	105	59
2	10	195	146	61
3	20	240	210	66
4	30	—	—	165
5	50	320	248	236
6	100	376	313	237
7	200	400	319	238
8	500	415	320	238
9	700	414	—	—
	Потенциал хингидрона в чистом кварцевом песке	492	404	331
	Восстановительный эффект почвы в mV	-78	-84	-93
	Количество хингидрона, достаточное для определения эффекта в мг	500	200	100

Если эти данные выразить графически, то все точки величин E_h в зависимости от рН будут лежать на прямой за одним исключением.

Есть данные, показывающие, что почва, имеющая E_h , при котором она должна восстанавливать хингидрон, фактически или не дает эффекта или, наоборот, окисляет хингидрон. Это относится к образцам, богатым охристыми выделениями и при буфере с рН = 3.6. Поэтому мы перешли на магнийфталатный буфер с рН = 4.2, чтобы уменьшить влияние Fe_2O_3 . Кроме того, из табл. 2 и рис. 1 следует, что буферные свойства Red-формы почвы при разных рН — различные. Наиболее буферна в окислительно-восстановительном отношении почва при рН = 3.7; меньше при рН = 5.2 и совсем мало буферна при рН = 6.4. Это касается не только почв с восстановительным эффектом, но и почв, окисляющих хингидрон.

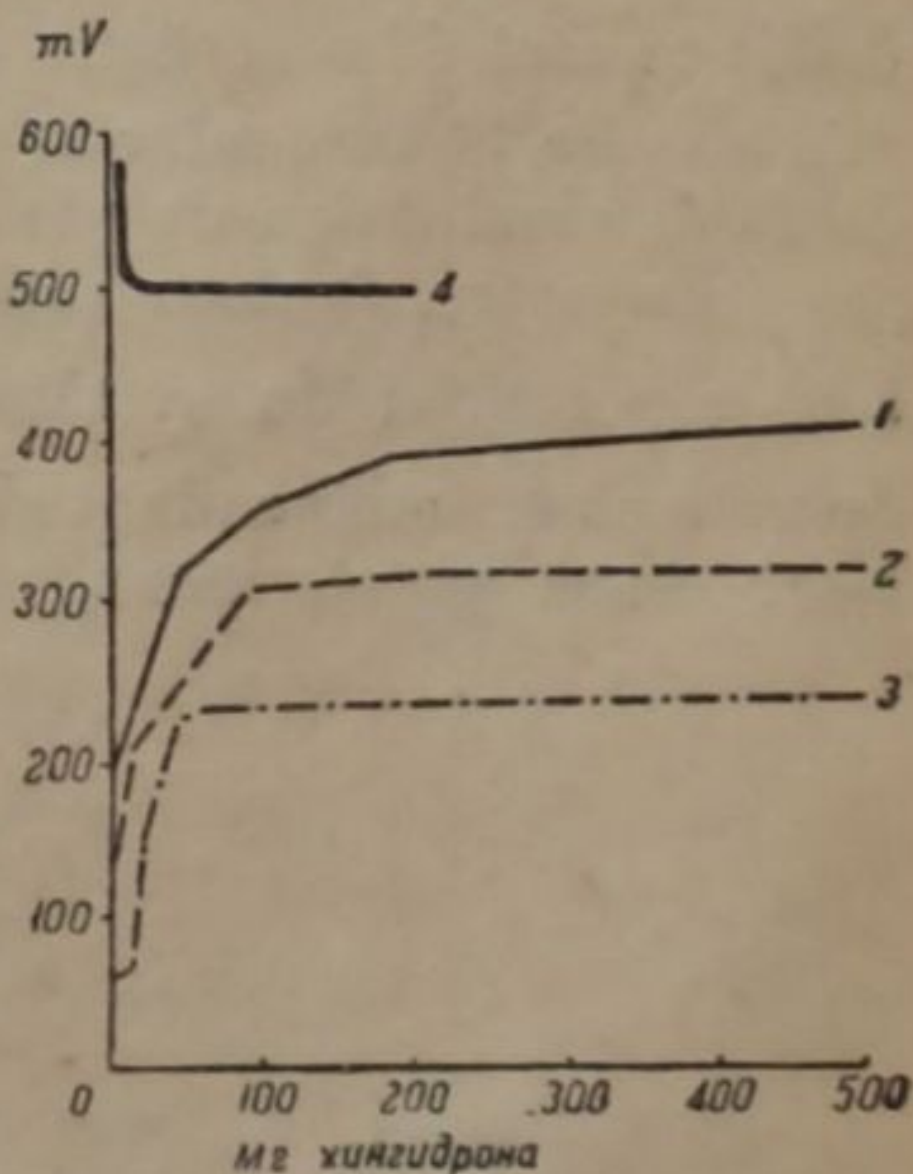


Рис. 1. Кривые E_h смеси почвы с различными количествами хингидрона при разных рН. Почва, восстанавливающая хингидрон: 1 — при рН = 3.7, 2 — при рН = 5.2, 3 — при рН = 6.4. Почва окисляющая хингидрон: 4 — при рН = 3.7.

Выводы

В работе дается описание способа определения способности почв изменять потенциал системы $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$. Автор видоизменил и уточнил способ А. В. Трофимова определения эффекта разложения

почвой хингидрона, для введения поправки при определении рН в самой почве при натуральной ее влажности.

Кроме того, автор считает, что определение величины способности почвы изменять потенциал системы $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$ по описанному им способу может служить самостоятельным критерием окислительно-восстановительного состояния почвы и вместе с величиной E_h довольно точно характеризовать почву в этом отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Трофимов. Реакция почвы (рН), как функция влажности и концентрации почвенного раствора. Почвоведение (1931), № 2. — 2. E. Viiman. On the Measurement of Hydrogen Ion Concentration in Soil by Means of the Quinhydrone Electrode. J. of Agric. Science (1924), 14, 1. — 3. Л. Михаэлис. Окислительно-восстановительные потенциалы. Ж. физ. хим. (1938), XI, вып. I. — 4. Н. И. Некрасов. О неравновесном окислительно-восстановительном потенциале. Ж. физ. хим. (1938), XI, вып. I. — 5. I. I. Gantimurov. Oxydations-Reductions-Bedingungen und die Haupteigenschaften des Bodens. Z. Pfl., D. u. Bdk. (1936), 45, H. 1/2. — 6. Н. И. Некрасов. Окислительно-восстановительный потенциал в биохимических процессах. Усп. биол. хим. (1934), вып. 10. — 7. L. G. Willis. Oxydation-reduction Potentials and the Hydrogen Ion-concentration of a Soil. J. of Agr. Research (1932), 45, 9. — 8. S. G. Heintze. The Use of the Glas Electrode in Soil Reaction and Oxydation-reduction Potential Measurements. J. of Agr. Science (1934), 24, 1.

Поступило в Редакцию
4 августа 1938 г.

LA DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ DES SOLS DE MODIFIER LE POTENTIEL DU SYSTÈME $\frac{\text{QUINONE}}{\text{HYDROQUINONE}}$

I. I. Gantimurov

Une description de la méthode employée pour déterminer la capacité des sols de modifier le potentiel du système $\frac{\text{quinone}}{\text{hydroquinone}}$ est donnée. L'auteur a modifié et précisé la méthode d' A. W. Trofimov pour déterminer l'effet de la décomposition de l'hydroquinone par le sol, dans le but d'introduire une correction lors de la détermination de pH dans le sol même ayant son humidité naturelle.

En outre, l'auteur estime que la détermination de la capacité du sol de modifier le potentiel du système $\frac{\text{quinone}}{\text{hydroquinone}}$ d'après la méthode exposée peu servir de critérium indépendant de l'état d'oxygénation et de réduction du sol et caractériser assez précisément, ensemble avec la valeur de E_h , le sol sous ce rapport.

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ НАД СКЕЛЕТАМИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР 300—400°

Е. И. Сильченко

Всесоюзный Научно-исследовательский газовый институт. Москва

В ранее опубликованных работах¹ было показано, что над сплавными или скелетными катализаторами под давлением водорода 50—100 атм. и при температурах 180—200° ароматические углеводороды легко гидрируются в соответствующие гидропроизводные, а кислород-содержащие соединения, имеющие гидроксильную группу, восстанавливаются в соответствующие спирты.

При обычном давлении в токе водорода и при указанных выше температурах над этими же катализаторами реакции гидрирования протекают с меньшей скоростью.

При более высоких температурах, а именно 250—280°, при пропускании гидропроизводных бензола над сплавными катализаторами имеют место, как показал И. Рапопорт, на ряду с реакциями дегидрирования и реакции расщепления.

Это последнее положение заставило нас изучить более подробно поведение гидропроизводных ароматического ряда при температурах около 300° над скелетными катализаторами.

Как известно из литературных источников, повышение температуры с 200 до 300—350° изменяет направление реакции.

Н. Д. Зелинский с сотрудниками,² применяя платиновую и палладиевую чернь (на носителях асбесте и активированном угле), при температуре 180—200° провели гидрирование ряда углеводородов (бензол, нафталин и др.) в соответствующие гидриды.

Над этими же катализаторами, но при температурах 270—300°, весьма эффективно протекают реакции дегидрирования. Дальнейшее повышение температуры до 330—375° вызывает реакции расщепления и конденсации. Ni—Al—катализатор, приготовленный по Зелинскому и Комаревскому,³ при температурах около 300° ведет реакции дегидрирования.

При температурах 330—350°⁴ помимо дегидрирования имеет место также отщепление радикалов (в случае работы с метильными производными) и распад молекул с образованием газообразных углеводородов.

В последних работах Р. Я. Левиной⁵ отмечен факт изомеризации над Ni катализатором, однако она указывает, что никелевый катализатор обладает гораздо более слабым изомеризующим свойством, чем платина и окись алюминия. Температура изомеризации лежит выше 300°; в то же время при этих температурах никель действует расщепляющим образом.

Окись алюминия при температурах 420—450° является одним из активных расщепляющих катализаторов, а при температурах 340—360° та же окись алюминия направляет реакцию в основном в сторону изомеризации, что, например, отмечено в работах М. Дояренко⁶ при изучении поведения углеводородов.

М. Дояренко пишет: „Катализатор способствует разрыву наименее прочной связи — в циклическом углеводороде. Образуется мимолетная, нестойкая форма, богатая энергией за счет незамкнутой связи. Эта форма и претерпевает изомерные превращения, которые иногда выражаются только в перераспределении связей, а иногда и в перераспределении связей и в перемещении атомов водорода. В качестве побочных процессов имеют место процессы дегидрирования, полимеризации, гидрирования и др.“

Для изучения поведения скелетных катализаторов при повышенных температурах мы остановились на ряде углеводородов нафтенного ряда. Опыты проводились в интервалах температур 300—400°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимые для работы нафтенные углеводороды получались путем гидрирования соответствующих ароматических углеводородов над сплавными катализаторами при нормальном давлении водорода и под давлением.

Гидрирование при обыкновенном давлении проводилось в трубке с внутренним диаметром 12 мм над Ni—CO—Al-катализатором, приготовленным по методу, описанному в ранее опубликованной работе¹ (катализатор загружался в трубку вместе с водой в виду его пирофорности). Длина слоя катализатора — 25 см. Вода вытеснялась из трубки током водорода, после чего проводилось его восстановление при 250°.

Углеводород пропусклся над катализатором при 180—190° в токе H₂ со скоростью 4—5 капель, в мин. 2—3 раза с целью наиболее полного гидрирования. Жидкий катализат собирался в приемник, охлаждаемый льдом.

Результаты опытов приведены в табл. 1. Полученный катализат обрабатывался 98% H₂SO₄, для удаления следов ароматических углеводородов, промывался щелочью, водой, сушился над сернокислым натрием и разгонялся в соответствующих пределах кипения.

Как видно по приведенным константам, трехкратное пропускание углеводорода над катализатором вполне достаточно для получения соответствующего гидрира, однако следует отметить, что скорость гидрирования над сплавными катализаторами в условиях нормального давления не велика.

Опыты, проведенные под давлением водорода с рядом ароматических соединений показывают, что с увеличением давления увеличивается скорость гидрирования.

Однако с введением в ароматический углеводород боковых цепей скорость реакции гидрирования несколько снижается; так, например, гидрирование

ТАБЛИЦА 1

Исходный углевод и его физические константы	Коэффициент преломления n_{20}			Полагающийся коэффициент преломления n_{20}	Полученный катализат (после обработки 98% H ₂ SO ₄)
	после 1-го пропускания	после 2-го пропускания	после 3-го пропускания		
Бензол (т. кип. 80°) d_4^{21} 0.8790 n_{20} 1.5020	1.4470	1.4323	1.4290	1.4273	Циклогексан (т. кип. 80—81°) d_4^{21} 0.7762 $n_{19.5}$ 1.4265
Толуол (т. кип. 110.2°) d_4^{24} 0.853 n_{20} 1.4915	1.4475	1.4325	1.4235	1.4235	Метилциклогексан (т. кип. 99—101.5°) d_4^{20} 0.7732 $n_{19.5}$ 1.4230
Ксилол (т. кип. 137—138°) d_4^{20} 0.8453 n_{20} 1.4888	—	—	—	—	Диметилциклогексан 1) 120—122.5°; n_{20} 1.4282 2) 122.5—124.5°; n_{20} 1.4290 3) 124—132°; n_{20} 1.4300

под давлением 200 г бензола проходит в течение 30 мин.; то же самое количество толуола гидрируется уже 50 мин., а в 5 раз меньшее количество мезителена — 120 мин. (табл. 2).

Полученные гидроароматические углеводороды, после обработки крепкой H_2SO_4 для удаления следов ароматики, были использованы в дальнейших опытах, проведенных над этими же катализаторами при более высоких температурах.

Изучение поведения углеводородов над катализатором Ni—CO—Al при температурах 300—400°

а) Опыты с метилциклогексаном

Методика проведения опытов оставалась та же, что при гидрировании. Катализатор Ni—CO—Al слоем в 25 см помещался в стеклянную трубку; перед началом каждого опыта катализатор в течение 3—4 час. продувался водородом при температуре 250—260°, после чего температура поднималась до желаемой, прекращался доступ водорода и пропускалось вещество со скоростью 5—6 капель в минуту (что составляло 1 мл в 10 мин.).

Метилциклогексан, имевший константы: т. кип. 99—101.5°; d_4^{20} 0.7732; $n^{20.5}$ 1.4245, пропускался над Ni—CO—Al-катализатором в интервале температур 320—350°, при обычном давлении.

Полученный жидкий катализат собирался в приемник, охлаждаемый льдом, а газ собирался в газометр. Полученные результаты сведены в табл. 3. Опыт 10 в отличие от других проведен в присутствии водорода.

Катализаты опытов 12 и 13 были слиты вместе ввиду их малых количеств и разогнаны. Начало кипения около 80°, выход выше 85—100° — 87.74%; n^{20} 1.4720. Выход остатка, кипящего выше 100°, — 7%; потери 5.26%.

Из приведенных данных следует, что направление реакции при температурах выше 300° над указанным катализатором, как и следовало ожидать.

ТАБЛИЦА 2

Исходный углеводород	Загрузки в авто-клав в г	Продолжительность опыта в мин.	Выхода фракций катализата		Коэффициент преломления n^{20}	Удельные веса d_4^{20}
			t° кипения фракций в град.	%		
Бензол (т. кип. 80°)			77 — 80	13.7	1.4230	
d_4^{24} 0.8790 n^{20} 1.4020	200	30	80 — 81.5	76.6	1.4265	0.7762
Толуол	200	50	99.5—100	30.4	n^{17} 1.4260	0.7689
$n^{18.5}$ 1.4959			100 — 102	65.6	n^{17} 1.4262	0.7658
Ксилол (т. кип. 130—140°)			122 — 128	61.3	$n^{20.5}$ 1.4328	0.7778
$n^{19.5}$ 1.4850	175	80	128 — 134	19.64	$n^{20.5}$ 1.4420	0.7816
			Остат. выше 134°	17.26	$n^{20.5}$ 1.4494	—
Мезитилен (т. кип. 162—164°)			132 — 142	35.72	1.4340	0.7733
$n^{20.5}$ 1.4955 d_4^{20} 0.8545	40	120	142 — 160	45.40	1.4425	0.7889
			остаток	11.90	1.4855	

ТАБЛИЦА 3

№№ оп.	Количество пропущен- ного метил- цикло- гексана в г	t° опыта в град.	Получено		n_{20} ката- лизата	Содержание метанистых углеводородов в газе в объем- ных %
			жидкого катализата в г	газа в л		
12	4.64	320	2.1	3	1.4845	80.79
13	4.64	350	2.35	2	—	83.24
14	3.83	380	1.2	2	1.4746	85.55
19	15.45	320	6.3	9.5 (из них водо- рода 2.5 л)	—	Примечание: $n = 1.0-1.03$

изменилось в сторону, главным образом, отщепления метильной группы с образованием метана и частичного дегидрирования циклогексана или циклогексена до бензола. На это указывают как константы жидких углеводородов, так и высокое содержание метана в газе. Непредельных углеводородов в газе не обнаружено, а содержание водорода не превышает 15—16%.

Разгонка полученного катализата показывает, что катализат на 87.7% перегоняется до 100° (основная масса кипит в интервале 85—90°) и только 7% перегоняется выше. Иодное число этой фракции 0, что показывает на отсутствие непредельных углеводородов. При сульфировании фракции 85—100° — 60% ее растворяется в 98% H_2SO_4 ; следовательно, остальные 40% представляют собой нафтеновые углеводороды.

Исследование катализата опыта 19, проведенного в присутствии водорода, дает право заключить, что вследствие наличия водорода реакции дегидрирования значительно ослабевают; коэффициент рефракции катализата — 1.4530, в то время как при температурах 320° в отсутствие водорода коэффициент рефракции 1.4845, 1.4746 в опытах 12—14.

Количество ароматических углеводородов при обработке 98% H_2SO_4 снижается до 20%. Анилиновая точка, определенная в катализате после обработки его H_2SO_4 и отгонки полимеров, равна 33°. Это указывает на то, что остаток состоит в основном из циклогексана (его анилиновая точка 31°) с небольшим содержанием метилциклогексена (анилиновая точка 39.6°).

Таким образом и в присутствии водорода при этих температурах идут главным образом реакции отщепления группы CH_3 с образованием CH_4 , а реакция дегидрирования если и протекает, то лишь незначительно.

б) Опыты с декалином

Для опытов был взят декалин фирмы Du-Pont, имевший константы: т. кип. 186.5—189°, $d_4^{24} = 0.8835$, $n_{20} = 1.4778$.

По приведенным константам декалин представляет смесь цис- и транс-формы с преобладанием цисформы.

Опыты проводились в интервалах температур 300—400°. Полученные результаты сведены в табл. 4. Все опыты, за исключением опыта 22, были проведены без водорода.

Катализаты опытов 3 и 8 были разогнаны.

Опыт 8.	Фракция	85—100°—9.930/0;	$n_{20.5}$ 1.4945
"	"	189—204°—72.40/0;	$n_{20.5}$ 1.4968
Опыт 3.	"	118—180°	$n_{20.5}$ 1.7882
"	"	180—200°	$n_{20.5}$ 1.4893

ТАБЛИЦА 4

№№ оп.	Количество пропущенного декалина в г	t° в град.	Получено		n ²⁰ катализата	% содержание нафталина	n ²⁰ катализата после выделе- ния нафталина	Содержание в газе объема. %	
			жидкого катализата в г	газа в л				H ₂	C _n H _{2n+2}
2	8.835	300	—	2.5	1.5137	—	1.4958	—	—
3	8.835	320	—	3.0	1.5130	—	1.4942	—	—
8	8.835	350	5.63	3.75	С большим содерж. нафталина	—	—	18.46	76.72
9	8.835	380	5.5	4.25		42.8	—	11.99	81.28
10	8.835	400	4.75	3.75		31.3	1.4985	10.78	80.13
11	8.835	350	7.2	0.5		12.9	1.4985	8.92	81.37
22	17.65	320	13.25	3.5	1.4783	—	—	—	—
				3.5	1.4830	—	—	—	—

из них 3 л,
поданн. H₂

Характеристика декалина до и после опыта (опыт 22)

Исходный декалин

Т. кип. (5 мм) 47—57.50°

d₄²⁰ 0.8818

n^{20.5} 1.4798

Катализат

Т. кип. (5 мм) 57—62°

d₄²⁰ 0.8880

n¹⁸ 1.4830

Высокие коэффициенты рефракции катализаторов, наличие в жидких продуктах низко кипящих ароматических углеводородов и большего количества нафталина, высокое содержание в газе углеводородов ряда C_nH_{2n+2} и отсутствие непредельных указывают на то, что в интервале температур 320—400° протекают реакции, аналогичные разобранным для случая с метилциклогексаном, т. е. реакции дегидрирования и расщепления; причем расщепляется одно из ядер декалина с образованием низшей ароматики и метанистых газов.

Здесь же следует отметить, что с повышением температуры катализатор теряет свою активность, о чем можно судить по содержанию нафталина в катализате (опыты 9, 10) и уменьшению выходов газа в опытах, проведенных при различных температурах. Опыт 11, проведенный при температуре 350° над тем же катализатором после опыта 10 (при температуре 400°), показывает, что катализатор совершенно потерял свою активность (коэффициент рефракции катализата 1.4783 против исходного 1.4770). Обработка катализатора водородом активности его не восстановила.

Поверхность извлеченного из трубки катализатора была покрыта частичками углерода, и, вынесенный на воздух, он не обладал больше пирофорными свойствами.

Константы катализата от опыта 22, проведенного в присутствии водорода при 320°, показали очень незначительные их изменения в сравнении с константами исходного декалина (коэффициент рефракции повысился с 1.4798 до 1.4830).

Отсутствие низко кипящих фракций и нафталина в катализате указывает на то, что реакции дегидрирования в этих условиях протекали слабо.

Опыты под давлением водорода

Чтобы несколько воспрепятствовать реакциям дегидрирования и расщепления, были проведены опыты с декалином при повышенном давлении водорода.

Декалин загружался в двухлитровый автоклав вместе с катализатором; в автоклав накачивался водород до заданного давления; включался обогрев;

ТАБЛИЦА 5

№№ оп.	Продукт и его физические константы	Загрузка в г	Давление Н ₂ в атм. (начальное)	Давление конечное	t° опыта в град.	Продолжительность опыта	Характеристика полученного катализата	Содержание в газе в об'емп. %	
								Н ₂	СН ₄
18	Декалин [т. кип. (5 мм) 49—60°] d ₄ ¹⁹ 0.89002 n _D ²¹ 1.4805	60	50	50	300	1 час 30 мин.	Катализат [т. кип. (5 мм) 46—53.5°] d ₄ ²⁰ 0.8660 n _D ^{18.3} 1.4700	96.34	3.96
30	Декалин (т. кип. 186—190°) d ₄ ²⁰ 0.9829 n _D ²⁰ 1.4763	40	50	50	300	1 час	т. кип. 185—187° n _D ²⁰ 1.4660		

при 100° включалась мешалка. По достижении температуры 300°, автоклав выдерживался 1—1½ час., затем обогрев выключался, и автоклав охлаждался. Выгруженный после опыта продукт был жидкий и содержал С 86.95% и Н₂ 13.18%. Исходный продукт содержал С 86.38% и Н₂ 13.07%.

Анализ катализата указывает: 1) на отсутствие низко кипящих фракций и нафталина, 2) снижение точки кипения, удельного веса и коэффициента рефракции (табл. 5).

Газ не содержит углеводородов метанового ряда. Следовательно, в условиях повышенного давления водорода при температуре 300° отсутствуют реакции дегидрирования и расщепления. Однако практически одинаковое содержание С и Н в жидких продуктах до и после опыта, а также пониженные коэффициенты рефракции и температура кипения этих продуктов позволяют сделать вывод, что имеют место реакции изомеризации.

По своим константам конечные продукты близки к трансформе декалина, в то время как в начальном продукте преобладала цисформа. Аналогичные опыты, проведенные в условиях повышенного давления водорода с циклогексаном и метилциклогексаном, не дали возможности судить о протекании в значительной степени реакции изомеризации. Константы исходных и конечных продуктов мало различаются.

Выводы

1. Сплавы или скелеты катализаторов в интервалах температур 300—400° ведут реакции дегидрирования и расщепления.

2. Присутствие водорода значительно тормозит реакцию дегидрирования, не снижая заметно при этом реакции расщепления.

3. Наличие повышенного давления водорода полностью устраняет реакции дегидрирования и расщепления при температурах 300°.

4. При температурах порядка 300° и повышенного давления водорода для декалина протекают по всей вероятности реакции изомеризации.

5. Таким образом скелеты катализаторов близки к соответствующим осаждаемым катализаторам, высаженным на асбесте или угле.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность И. Б. Рапопорту за ценные указания в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Рапопорт и Е. И. Сильченко. Ж. Пр. Х., 8 (1937). — 2. Н. Д. Зелинский. Бер., 56, 1723 (1923); Бер. 44, 3122 (1911); Уч. зап., вып. III (1934), 63. — 3. Н. Д. Зелинский и В. Комаревский. Бер., 57, 667 (1924). — 4. Н. Д. Зелинский и Н. Шуйкин. Докл. Акад. Наук СССР (1934), 255; Н. Шуйкин, Ж. О. Х., 6, 1015 (1937). — 5. Р. Левина. Ж. О. Х., 2 (1937). — 6. М. Доаренко. Ж. Р. Х. О., 58, 7 (1926).

Поступило в Редакцию
31 марта 1938 г.

QUELQUES RÉACTIONS QUI ONT LIEU AU-DESSUS DES SQUELETTES DES CATALYSEURS DANS LES INTERVALLES DES TEMPÉRATURES DE 300 à 400°

E. I. Silčenko

Les alliages ou les squelettes des catalyseurs dans les intervalles de températures de 300—400° font des réactions de déhydrogénation et de désagrégation. La présence de l'hydrogène empêche considérablement la réaction de déhydrogénation sans baisser en même temps d'une manière sensible la réaction de désagrégation. La présence d'une pression de l'hydrogène rehaussée élimine les réactions de déhydrogénation et de désagrégation à la température de 300°.

A des températures de l'ordre de 300° et à une pression rehaussée de l'hydrogène ce ne sont probablement que les réactions d'isomérisation qui ont lieu dans le cas de la décaline.

De cette manière les squelettes des catalyseurs sont pareils aux catalyseurs précipités correspondants déposés sur l'asbeste ou le charbon.

ОПЫТ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ СОПРЯЖЕННОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Сообщения II и III*

В. А. Руш и И. Л. Двигянинова

Институт инженеров общественного питания

II. СОПРЯЖЕННАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СОЕВОГО МАСЛА ПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

Хорошо рафинированное и дезодорированное соевое масло приятно на вкус и лишено специфического запаха, свойственного сырому маслу. Но через некоторый период времени, даже при идеальной очистке, соевый запах и вкус масла возвращаются — происходит так называемая „реверсия“.

М. М. Durkee¹ указывает, что „реверсия“ есть следствие содержания в соевом масле линоленового глицерида, предопределяющего возможность слабых окислительных процессов, которые ведут к возникновению перекисных соединений, кетонных образований и продуктов конденсации, одорирующих масло.

Превращение линоленового глицерида в глицерид кислоты большей степени насыщения, при сохранении маслом жидкой консистенции, осуществляется путем селективного гидрирования связанным водородом, методом сопряженной гидрогенизации Любарского.²

В последнее время сделаны попытки достижения той же цели при гидрировании свободным водородом в мягких условиях.³ Получен выход жидкой фазы 60—70% к весу взятого для гидрирования масла. В работах Руш и Двигяниновой,⁴ Белякова и Ивановой,⁵ описаны опыты облагораживания подсолнечного масла методом сопряженной гидрогенизации. Этот же метод был использован Пастушени⁶ для гидрирования соевого масла. В качестве генератора водорода применялся этиловый спирт.

Настоящая работа рассматривает вопрос гидрирования соевого масла водородом, одновременно образующимся при дегидрогенизации пропилового спирта в условиях катализа.

Селективный переход линоленовой кислоты, склонной к окислению, в линолевою кислоту, а линолеовой в олеиновую обуславливает получение саломаса, стойкого при хранении, содержащего минимальное количество трудно усваиваемых насыщенных кислот.

Возможность вести процесс до желаемого предела позволяет изменить химический состав соевого масла до состава, близкого к маслу типа оливкового, представляющего собой лучший сорт салатного и столового масла. Замена подсолнечного и хлопкового масла в производстве маргарина и компаунд-жиров типом оливкового представляется весьма желательной с точки зрения приобретения последними стойкости при хранении.

Экстракционное соевое масло, полученное нами в 1937 г., имело после рафинации кислотное число 0.26 мг и полное отсутствие следов мыла.

Иодное число масла **	139.7
Иодное число кислот	147.0
Твердых кислот *** (в % от смеси кислот)	8.7
Иодное число твердых кислот	2.0

* См „Ж. Пр. Х.,“ 10, 702 (1937).

** По Гюблю — Валлеру.

*** По спиртово-свинцовому методу Твитчелля.

Состав соевого масла

Насыщенных	8.7%
Линолевой	71.2
Олеиновой	20.1
	100.00%

Химический состав масла рассчитывался по уравнениям:⁷

$$\begin{aligned} H + Oл + Л &= 100 \\ 89.93 Oл + 181.16 Л &= 100 \text{ И. ч.} \end{aligned}$$

В виду незначительного содержания линоленовой кислоты в соевом масле последняя не учитывалась.

Состав нашего образца соевого масла отличается от данных, имеющих в литературных источниках, где процент линолевой кислоты выражается величиной 55—57%.⁸ Наивысшую цифру содержания линолевой кислоты — 64% дают Миддельтон и Берри.⁹

В соевом масле с иодным числом 139.7 вся линолевая кислота перейдет в олеиновую, когда иодное число снизится до 78 по следующему расчету: так как иодное число олеиновой кислоты 89.93, а содержание насыщенных кислот определено в 8.7%, имеем, что иодное число жирных кислот прогидрированного масла должно быть:

$$\text{И. ч.} = \frac{(100 - 8.7) 89.93}{100} = 82.1.$$

Иодное число оливкового масла, в котором содержится главным образом олеиновая кислота, 75—78. В этих пределах должно лежать иодное число полученного саломаса.

В качестве генератора водорода был взят пропиловый спирт, крепостью 99.8% с точкой кипения 97.5—98°.

Количество спирта, необходимое для того, чтобы прогидрировать всю линолевую кислоту до олеиновой:

$$\frac{(139.7 - 78) 60 \cdot 1.5}{127.2} = 21.8 \text{ г.}$$

Гидрирование производилось в присутствии нормановского никелевого катализатора* завода „Стеол“ с содержанием металлического никеля 4.83% в качающемся стальном автоклаве, сконструированном Любарским.⁴

В автоклав загружалось 24 г пропилового спирта (избыток 3.2 г), 150 г соевого масла и 1% катализатора из расчета на металлический никель. Оптимальный режим гидрирования был установлен предыдущими нашими работами.

Этот режим был использован для проведения настоящего опыта. Полученный саломас подвергался исследованию. Альдегид отгонялся с паром до отрицательной реакции с фуксинсернистой кислотой. Саломас, отделенный от никеля и воды фильтрованием, обрабатывался кизельгуром при кратковременном нагревании до 90° для осаждения коллоидального никеля. Затем саломас и выделенные из саломаса кислоты подвергались анализу. Таким же образом исследовалось и оливковое масло.

Приводим полученные результаты (табл. 1).

* По выводам работы В. В. Корольковой,¹⁰ исследовавшей гидрогенизацию соевого масла с различными катализаторами (медно-никелевый катализатор, катализатор из муравьинокислого никеля), нормановский катализатор показал наилучшие результаты.

ТАБЛИЦА 1

	Саломас	Оливковое масло	Сырое соевое масло
Подное число	84.3	82.3	139.7
Твердых кислот (в %)	15.9	13.3	8.7
Подное число твердых кислот	27.3	3.2	2.0
Титр	23.2°	20.3°	19.0°

На основании данных анализа высчитан химический состав кислот в процентах (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

	Саломас	Оливковое масло	Сырое соевое масло
Насыщенных	11.1	13.3	8.7
Олеиновой { твердой	79.3 { 4.8	77.0	20.1
{ жидкой			
Линолевой			

Из приведенных данных следует, что содержание составляющих кислот саломаса соответствует составу оливкового масла. Линоленовая кислота прогидрировалась нацело. Количество линолевой кислоты снизилось с 71.2 до 9.6%.

Пониженное содержание насыщенных кислот саломаса, сравнительно с таковым в оливковом масле, есть положительный фактор. Наличие твердых изоолеиновых кислот, неизбежно появляющихся в процессе гидрирования свободным или связанным водородом, по новейшим исследованиям¹¹ более желательно, нежели стеариновой, имеющей высокую точку плавления и плохо усваиваемой организмом. При стоянии в течение 10 дней при температуре 22° из саломаса не выделилось твердой фазы.

Вопрос получения из соевого масла продукта, по химическому составу приближающегося к лучшим салатным маслам, получает благоприятный ответ при использовании, в качестве генератора водорода, пропилового спирта. Работами Пастушени⁶ и Корольковой¹⁰ показано, что облагораживание соевого масла также возможно при применении этилового спирта. Экономическая целесообразность метода сопряженной гидрогенизации при облагораживании масел связана с выходом продуктов дегидрогенизации спирта. Снижение подного числа на $139.7 - 84.3 = 55.4$ показывает, что дегидрировалось

$$\frac{55.4 \cdot 60 \cdot 1.5}{127.2} = 19.6 \text{ г спирта.}$$

19.6 г спирта соответствует 18.9 г альдегида. Аналитическим путем определено (методом Пондорфа) 4.1 г альдегида.¹² Выход альдегида 21.7%. Общий объем газовой смеси 3.3 л с содержанием окиси углерода 51%. Такое количество окиси углерода соответствует 3.4 г альдегида, распавшимся на окись углерода и этан, это составляет еще 17.3% альдегида. Таким образом всего образовалось альдегида 7.5 г. Можно предполагать, что недостающее количество альдегида (11.4 г), которое не удалось обнаружить, или вступает во взаимодействие со спиртом с образованием ацеталей или претерпевает конденсацию с этаном. Регенерация альдегида представляет собой самостоятельный вопрос, подлежащий изучению.

Выводы

1. Соевое масло, как и подсолнечное, поддается облагораживанию посредством сопряженной гидрогенизации. Для этой цели в качестве генератора водорода может быть использован не только этиловый, но и пропиловый спирт.
2. С нормановским катализатором удается снизить содержание линолевой кислоты с 71,2 в соевом масле до 9,6% в саломасе, превращая ее в олеиновые от 20,1% в исходном масле до 79,3% в саломасе.
3. Саломас из соевого масла по химическому составу близок к оливковому маслу, отличаясь от последнего наличием изокислот.
4. Выход альдегида составляет 21,7% теории.

UN ESSAI DE RELÈVEMENT DES HUILES PAR LA MÉTHODE D'HYDROGÉNATION CONJUGUÉE

II. L'HYDROGÉNATION CONJUGUÉE DE L'HUILE DE SOYA PAR L'ALCOOL PROPYLIQUE

V. A. Ruš et I. L. Dvinjaninova

1. L'huile de soya, ainsi que l'huile de tournesol, se prête au relèvement au moyen de l'hydrogénation conjuguée. Dans ce but on peut se servir en qualité de générateur de l'hydrogène non seulement de l'alcool éthylique, mais aussi de l'alcool propylique.

2. Avec un catalyseur de Normann on parvient à baisser la teneur en acide linoléique de 71,2% dans l'huile de soya jusqu'à 9,6% dans la salomasse, en la transformant en acides oléiques. Quant à la teneur en acides oléiques on parvient à la relever pour le compte de l'acide linoléique de 20,1% dans l'huile initiale jusqu'à 79,3% dans la salomasse.

3. La salomasse de l'huile de soya est pareille d'après sa composition chimique à l'huile d'olives en se distinguant de cette dernière par la présence d'isoacides.

4. Le rendement de l'aldéhyde fait 21,7% de la théorie.

III. СОПРЯЖЕННАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ

В ряде работ опубликованы результаты гидрогенизации подсолнечного,⁵ хлопкового,¹³ оливкового,¹⁴ соевого¹⁵ и конопляного¹⁶ масел.

Опыты проводились каждым из авторов в различных условиях при применении различных катализаторов. Систематических исследований, позволяющих сравнивать результаты гидрогенизации различных масел в зависимости от химического состава, не производилось.

В настоящей работе рассматривается гидрогенизация представителей жидких растительных масел от оливкообразных до льнообразных.

Масла группы оливкообразных отличаются высоким содержанием олеиновой кислоты. В состав оливкового масла входит 86,7% жидких жирных кислот, главную массу которых составляет олеиновая кислота; лишь 9,7% приходится на долю линолевой кислоты.

Масла, принадлежащие к группе макообразных, содержат в наибольшем количестве линолевою кислоту, в меньших количествах — олеиновую и в некоторых случаях совсем небольшое количество линоленовой.

Соевое масло по сравнению с подсолнечным, по данным *Vaughman and Jamieson*,¹⁷ содержит меньше олеиновой кислоты — 33,4%, линолевой 51,5%, линоленовой 2—3%, приближаясь по своему химическому составу к маслу льнообразных.

Типичный представитель подгруппы льнообразных — льняное масло — отличается преобладанием высоко ненасыщенных кислот: наш образец имеет 46.3% линоленовой (такое высокое содержание линоленовой кислоты в льняном масле встречается, см. „Жиры их получение и переработка“, т. I, ВНИИЖ, 1937) и 30.7% линолевой. Предполагалось, что в одинаковых условиях гидрирования особенности перечисленных масел должны были проявиться и в ходе процесса и в свойствах получаемого саломаса.

Нами изучалось гидрирование оливкового, подсолнечного, соевого, льняного масел, рафинированных натровой щелочью 20° Вé до кислотного числа 0.5—0.1 мг, отмытое до полного отсутствия следов мыла.

Данные анализа, послужившие основанием для расчета химического состава и химический состав этих масел приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

	Оливковое масло	Подсолнеч- ное масло	Соевое масло	Льняное масло
Иодное число масла	82.3	131.8	139.7	190.0
Иодное число кислот	86.8	138.2	147.1	198.0
Твердых кислот (в %)	13.3	8.6	8.7	4.4
Иодное число твердых кислот	3.2	3.8	2.0	2.9
Титр	20.3	15.5	19.0	6.0
Родановое число масла	—	—	—	123.5
Состав (в %)				
Насыщенных	13.3	8.6	8.7	4.4
Олеиновой	77.0	30.0	20.1	19.2
Линолевой	9.7	61.4	71.2	30.1
Линоленовой	—	—	—	46.3

В качестве генератора водорода был взят пропиловый спирт крепостью 99.8% с точкой кипения 97.5—98°. Никелевый масляный катализатор с содержанием металлического никеля 4.83% был получен с завода „Стеол“.

Во всех случаях смесь реагентов была одинаковой: пропилового спирта 24 г, масла 150 г, катализатора 1% в пересчете на металл.

Опыты производились в специальном автоклаве, описанном в нашей предыдущей статье.

Оптимальный режим гидрирования был установлен специальными опытами, приведенными в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№№ опытов	% катализатора (на металлический никель)	Продолжительность гидрирования в мин.	t° в град.	Иодное число саломаса
7	0.4	25	250	94.1
8	0.4	15	250	104.8
9	1	15	250	85.9
10	1	20	250	82.8
11	1	15	255	80.7
12	1	15	260	78.7
15	0.5	20	260	82.5
19	1	15	260	78.5

Опыты проведены на подсолнечном масле. Глубина гидрирования, достигнутая в опытах 11, 12, 15, 19, характеризующаяся иодными числами 78.5—82.5, достаточна для изменения химического состава подсолнечного масла до

масла типа оливкового, что было подтверждено исследованием полученных образцов.

Из продуктов реакции альдегид отгонялся с паром. Саломас, отделенный от никеля и воды фильтрованием, обрабатывался кивельгуром при кратковременном нагревании до 90° для осаждения коллоидального никеля.

Результаты исследования и химический состав приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

	Опыт № 11	Опыт № 12	Опыт № 15	Опыт № 19
Иодное число саломаса	80.7	78.7	82.5	78.5
Иодное число кислот саломаса	84.6	82.7	86.9	82.6
Твердых кислот (в %)	36.7	39.0	36.5	40.2
Иодное число твердых кислот	53.7	60.3	55.8	60.0
Титр	27.8°	28°	27.2°	27.7°
Состав				
Насыщенных	14.8	12.8	13.8	13.4
Олеиновой	54.1	56.3	53.2	54.6
Изоолеиновой	22.0	26.2	22.7	26.8
Линолевой	9.1	4.7	10.3	5.2

Как видно из табл. 3, режим опыта № 12 (продолжительность гидрирования 15 мин., температура 260°, 1% катализатора) является наиболее благоприятным. Содержание насыщенных кислот, имеющих высокую точку плавления и плохо усваиваемых организмом, ниже, чем в опыте 11. Содержание же олеиновой кислоты, являющейся носителем пищевых достоинств олеинового масла, выше, чем в опыте 11. Найденные благоприятные условия гидрирования были применены и к другим маслам.

ТАБЛИЦА 4

	Саломас			
	оливкового масла	подсолнечного масла	соевого масла	льняного масла
Иодное число саломас	68.7	78.5	84.3	95.9
Иодное число кислот саломаса	72.8	82.6	88.7	100.2
Твердых кислот (в %)	45.3	40.2	15.9	18.7
Иодное число твердых	54.1	60.0	27.3	56.2
Титр	25.8	27.7	23.2	20.5
Состав (в %)				
Насыщенных	18.1	13.4	11.1	7.0
Олеиновой	49.3	54.6	74.5	63.2
Изоолеиновой	27.2	26.8	4.8	11.7
Линолевой	5.4	5.2	9.6	18.1
		81.4	79.3	74.9

В табл. 4 приведены результаты гидрирования масел, химическая характеристика которых дана в табл. 1. Опыты проведены в совершенно идентичных условиях.

Как видно из приведенных данных, масла, содержащие олеиновую и линолевою кислоты, гидрируются в описанных условиях до масла типа оливкового.

В подсолнечном и соевом маслах содержание линолевой кислоты снизилось соответственно от 61.4 до 5.2% и от 71.2 до 9.6%. Количество олеиновой кислоты возросло в подсолнечном масле от 30 до 81.4%, в соевом масле от 21 до 74.5%.

При гидрировании льняного масла линоленовая кислота переходит напело в линолевою, а последняя далеко не полностью в олеиновую. Состав полученного саломаса поэтому отличается от состава оливкового масла.

Следует остановиться на результатах гидрирования оливкового масла. Эти результаты не только подтверждают, что сопряженное гидрирование протекает селективно, но показывают, что в указанных условиях гидрогенизации олеиновой кислоты идет крайне замедленно.

В самом деле, если об интенсивности процесса судить по понижению иодного числа и расположить масла в порядке их ненасыщенности, то (как

ТАБЛИЦА 5

	Первоначальное иодное число	Понижение иодного числа на
Оливковое масло	82.3	13.6
Подсолнечное "	131.8	53.3
Соевое "	139.7	55.4
Льняное "	190.0	94.1

это видно из табл. 5) интенсивность процесса тем выше, чем больше высоко-непредельных кислот содержит исходное масло.

Оливковое масло, состоящее главным образом из олеиновой кислоты, гидрируется весьма слабо. Понижение иодного числа выражается всего 13.6 единиц. А если принять во внимание, что масло при нагревании с катализатором даже без генератора водорода теряет несколько единиц иодного числа, то фактически приведенная величина снижения иодного числа будет еще меньше.

В связи с этим стоит тот факт, что предел гидрирования, зависящий, повидимому, от подавления активности катализатора окисью углерода, накапливающейся в автоклаве в результате разложения альдегида, наступает для ряда масел тем позднее, чем менее интенсивно протекал процесс, т. е. чем меньше было количество образующегося альдегида, тем медленнее шло накопление окиси углерода.

Иными словами, масла можно расположить в том же порядке, что и в табл. 6. Иодное число саломаса характеризует предел, где останавливается реакция

ТАБЛИЦА 6

	Иодное число масла	Иодное число саломаса
Оливковое масло	82.3	68.7
Подсолнечное "	131.8	78.5
Соевое "	139.7	84.3
Льняное "	190.0	95.9

Этот предел наступает тогда, когда практически вся или почти вся линолевая кислота перешла в олеиновую в случае макообразных масел. (Предел гидрирования в опытах с льняным маслом наступает задолго до того момента, как вся линолевая кислота перешла в олеиновую.) Дальнейший переход олеиновой кислоты в стеариновую затруднен, т. е. собственно гидрирование почти прекращается, но отверждение масла происходит за счет изомеризации олеиновой кислоты. При этом, повидимому, образование изоолеиновых кислот в саломасе

тем значительнее, чем бóльший процент олеиновой кислоты входил в состав исходного масла (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

	‰ олеиновой кислоты в исходном масле	‰ изоолеиновых кислот в саломасе
Оливковое масло	49.8	27.2
Подсолнечное "	30.6	26.8
Льняное "	19.1	11.7

В литературе существует взгляд,¹⁸ что изоолеиновые кислоты образуются при гидрогенизации линолевой кислоты по связи 9—10. Если бы процесс шел в таком направлении, то при наших опытах из линолевой кислоты оливкового масла при структурном изменении могло образоваться только $9.7 - 5.4 = 4.3\%$ изоолеиновой кислоты. На самом деле получилось 27.2% . Поэтому следует считать, что изомеризуется существующая уже в масле олеиновая кислота.

Трудно предположить, что изомеризация нормальной олеиновой кислоты в маслах происходит за счет перемещения двойной связи. Правдоподобнее считать, что здесь имеет место пространственная изомерия и, следовательно, образуется элаидиновая кислота. Указание на это имеется в работе Пастушени,¹⁴ который расщепительным окислением изокилот сопряженной гидрогенизации получил пеларгоновую и азелаиновую кислоты — продукты расщепления нормальной, а следовательно, и элаидиновой кислоты. Таким образом из различных взглядов на механизм образования изокилот применительно к сопряженной гидрогенизации следует считать правильным тот, который высказывается за возможность образования элаидиновой кислоты.¹⁹

Накопление изоолеиновых кислот в процессе гидрогенизации по новейшим данным²⁰ более желательно, нежели стеариновой, имеющей высокую точку плавления и плохо усваиваемой организмом.

С этой точки зрения сопряженная гидрогенизация дает благоприятные результаты.

ТАБЛИЦА 8

	Прирост насыщенных кислот после гидроге- низации в ‰
Оливковое масло	4.8
Подсолнечное "	4.8
Соевое "	2.7
Льняное "	2.6

В маслах, где присутствует линоленовая кислота, содержание насыщенных кислот возрастает весьма незначительно (табл. 8). Сравнительно большой процент насыщенных кислот в подсолнечном саломасе не превышает содержания таковых в натуральном оливковом масле.

Выводы

1. Изучены сравнительные результаты сопряженной гидрогенизации ряда растительных масел: оливкового, подсолнечного, соевого, льняного.
2. Опыт гидрирования оливкового масла подтверждает селективность сопряженной гидрогенизации и существование предела гидрирования, совпа-

дающего с моментом, когда практически вся линолевая кислота перешла в олеиновую, после чего дальнейший процесс насыщения двойных связей олеиновой кислоты не идет.

3. При гидрогенизации подсолнечного масла химический состав полученного саломаса приближается к составу масла типа оливкового.

4. Гидрогенизация льняного масла останавливается задолго до того момента, когда вся линолевая кислота перешла в олеиновую. Химический состав саломаса отличается от состава оливкового масла.

5. Образование изокилот при сопряженной гидрогенизации идет за счет пространственной изомеризации нормальной олеиновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Durkee. Ind. Eng. Ch. Ind. ed. 28, 898 (1936). — 2. Любарский. Сб. научно-исследов. работ. Нижегород. химико-технолог. инст. (1932). — 3. Андронов, Мошкин, Воробьев. Масл.-жир. дело, 2 (1938). — 4. Руш и Двинянинова. Ж. Пр. Х., 10, 702 (1937). — 5. Беляков и Иванова. Масл.-жир. дело, 11 (1936). — 6. Пастушени. Ibid., I (1938). — 7. Зиновьев. Курс хими жиров (Госхимтехиздат, 1932). — 8. Иольсон. Новые растительные масла (Снабтехиздат, 1932). — 9. Морозов. Физико-химические свойства бобового масла (Харбин, КВЖД, 1928). — 10. Королькова. Моск. инст. инж. общ. пит. Дипломная работа (1937). — 11. ВНИИЖ. Вопросы гидрогенизации жиров (Пищепромиздат, 1937). — 12. Ropdorf. Ber., 64, 1917 (1931) Макрометод. III. — 13. Пузанов и Иванова. Масл.-жир. дело, 8 (1935). — 14. Пастушени. Сб. научно-исследов. работ Нижегород. химико-технолог. инст., вып. 1, 5—32 (1932). — 15. Пастушени. Масл.-жир. дело, I (1933). — 16. Пузанов. Ж. Пр. Х., 11, 670 (1938). — 17. Vaughan and Jamieson. I. Soc. Chem. Ind., 42, 149 A (1923). — 18. Ubbelohde and Swanoe. Z. ang. Ch., 32, I, 257 (1919); Тютюников и Холодовская. Масл.-жир. дело, 5 (1929). — 19. Van der Veen. Chem. Umsch., 5, 104 (1932). — 20. ВНИИЖ. Жиры, их получение и переработка, т. I (Пищепромиздат, 1937).

Поступило в Редакцию
19 октября 1938 г.

UN ESSAI DU RELÈVEMENT DES HUILES PAR LA MÉTHODE D'HYDROGÉNATION CONJUGUÉE

III. L'HYDROGÉNATION CONJUGUÉE PAR L'ALCOOL PROPYLIQUE DES HUILES NON-SATURÉES À DE DIFFÉRENTS DEGRÉS

V. A. Ruš et I. L. Dvinjaninova

1. On a étudié les résultats comparatifs de l'hydrogénation d'un nombre d'huiles, à savoir: l'huile d'olives, l'huile de tournesol, l'huile de soya et l'huile de lin.

2. L'essai de l'hydrogénation de l'huile d'olives confirme la sélectivité de l'hydrogénation conjuguée et l'existence d'une limite de l'hydrogénation qui coïncide avec le moment, quand pratiquement tout l'acide linoléique s'est transformé en acide oléique, après quoi le procès ultérieur de la saturation des combinaisons binaires de l'acide oléique ne va plus.

3. Lors de l'hydrogénation de l'huile de tournesol la composition chimique de la salomasse obtenue s'approche de la composition d'une huile du type de l'huile d'olives.

4. L'hydrogénation de l'huile de lin s'arrête longtemps avant le moment où tout l'acide linoléique s'est transformé en acide oléique.

La composition chimique de la salomasse se distingue de la composition de l'huile d'olives.

5. La formation des isoacides lors de l'hydrogénation conjuguée se produit pour le compte de l'isomérisation spatiale de l'acide oléique normal.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА ИЗ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Ю. Залькинд и И. Марков

Научно-исследовательский институт пластических масс

Циклогексанол приобрел за последнее время большое техническое значение.

Он применяется в качестве растворителя, а его эфиры, например адипиновой или метиладипиновой кислоты (сипалины), служат хорошими пластификаторами. Доныне единственным способом приготовления циклогексанола является каталитическое гидрирование фенола. Между тем исходным продуктом для получения циклогексанола мог бы служить циклогексан, содержащийся в легких погонах нефти.

В предыдущей нашей работе¹ мы показали, что из циклогексана легко получить циклогексен путем хлорирования и каталитического отщепления хлористого водорода. Осталось только найти условия гидратации циклогексена, чтобы таким образом перевести последний в циклогексанол. Эта реакция в литературе подробно не описана. Имеется только английский патент,² описывающий получение гидроароматических спиртов из непредельных углеводородов и в качестве примера приводящий получение циклогексанола из циклогексена действием серной кислоты в присутствии железистосинеродистого калия. Влияние условий реакции не указывается.

Мы изучили влияние на гидратацию циклогексена концентрации и количества серной кислоты, температуры, а также присутствия катализаторов — сернохлористого серебра или железистосинеродистого калия.

Опыты велись следующим образом: к серной кислоте при механическом помешивании постепенно приливался циклогексен так, чтобы температура повышалась все больше, чем на 1—2°. Реакционная смесь выливалась в пятикратное количество воды и перегонялась с водяным паром. Перегон насыщался поваренной солью, и выделившийся слой, после сушки поташом, фракционировался. Первая фракция (до 90°) при второй перегонке переходила при 82—84° и представляла циклогексен. Вторая фракция (до 163°) состояла из циклогексанола (т. кип. при второй перегонке 158—162°, d^{20}_4 0.9494, n^{20}_D 1.4670).

Имея в руках недостаточное количество нужного нам сорта бензина, мы вынуждены были большую часть опытов провести с циклогексеном, который мы готовили дегидратацией циклогексанола с помощью окиси алюминия или кислого сернохлористого калия. Но результаты проверены были и на циклогексене из нефти.

Для определения влияния концентрации серной кислоты был проведен ряд опытов при температуре 34—36°. Результаты собраны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Конц. кислоты в %	96	90	85	80	75	70	60
Длительность реакции в мин.	30	30	30	30	50	50	50
Фракция 82—84° в %, на взятый углеводород	8	20	21	16.5	20	25	72
Фракция 157—162° в % на взятый углеводород	8.2	44.6	46.3	58.5	54.0	60.8	6.5

Из табл. 1 видно, что наилучшие результаты дают концентрации от 70 до 80% серной кислоты. При более высоких концентрациях увеличивается

ТАБЛИЦА 2

Конц. кислоты в %	° реакции в град.	Продолжительность в мин.	Фракция 82—84° в % на взятый углеводород	Фракция 157—162° на взятый углеводород		
80	13—15	60	26	46.7	70	70
80	34—36	80	16.5	58.5	24—25	74—75
80	44—46	20	9	58.6	80	50
80	54—55	20	4	59.4	85—86	85—86
75	28—25	60	21	14.3	40	50
75	35—36	50	20	54	40	50
75	54—55	50	16.7	68.4	74—75	75
75	74—75	40	15.8	64.7	55—56	85—86
70	24—25	80	24.5	16.4	60	50
70	35—36	80	25	50.8	70	70
70	55—56	60	5.5	68.8	74—75	85—86
70	74—75	50	7.5	65.1	85—86	50
70	85—86	40	9	36.8		8
						45

количество продуктов полимеризации, остающихся в перегонной колбе, а при более низких — большая часть углеводорода не вступает в реакцию.

Установив оптимальные концентрации кислоты, мы стали изменять температуру реакции. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что по мере разбавления кислоты, максимум выхода сдвигается к более высоким температурам (с 34—55° при 80% кислоте до 54—55° при 70—75%). Наиболее выгодными условиями являются, видимо, 54—55° и 75% кислота, так как здесь сумма фракций достигает 85%, так что осмоление невелико, тогда как выход циклогексанола составляет 68.4%.

Для выяснения роли количества серной кислоты мы ставили опыты с 70% кислотой при 54—56° при длительности опыта в 60 мин. Результаты сведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Серная кислота в молях	1	1.5	2	3
Фракция 82—84° в % на взятый углеводород	20.5	12.5	8.5	13
Фракция 157—162°	50.4	63.5	64.7	62.2

Отсюда видно, что увеличение количества серной кислоты с моля до 1½ сильно увеличило выход циклогексанола; дальнейшее же увеличение до 3 молей является уже излишним.

Было также исследовано влияние катализаторов — сернокислого серебра, а также железистосинеродистого калия, которые прибавлялись в количестве 1%. При 70% серной кислоте никакого действия катализаторов замечено не было. Опыты с 80 и 90% кислотой показали, что желтая кровяная соль не меняет хода реакции; при сернокислом же серебре замечаются меньше осмоления и небольшое увеличение выхода циклогексанола; так, с 80% кислотой при 32—35° получилось 70.4% спирта и 17.5% циклогексена, т. е. на 4.5—5% больше, чем без катализатора (где соответствующие цифры 17 и 66.5%). Таким образом прибавление катализатора вряд ли является выгодным.

Гидратация циклогексена серной кислотой представляет реакцию обратимую, а потому при отгонке циклогексанола из реакционной смеси с водяным паром могло бы идти обратное его расщепление на углеводород и воду. Поставив соответствующие опыты, мы убедились, что во избежание этого необходимо разбавлять реакционную смесь так, чтобы концентрация серной кислоты не превышала 15%. При 30% кислоте циклогексанол при перегонке уже заметно дегидрируется. Оттого мы и применяли пятикратное разбавление водой нашей реакционной смеси. Опыты, проведенные с циклогексеном, полученным из нефти, давали нам всегда меньшие выходы, чем с химически чистым углеводородом, очевидно, вследствие примесей в первом из них. Так, при нагревании до 35—40° в течение 50 мин. с 80% серной кислотой мы получили 23% углеводорода обратно и 51.2% циклогексанола (66.5 на прореагировавший угле-

водород); при 70% кислоте и 50—55° выход был меньше — всего 59.7% на прореагировавший углеводород.

Выводы

Изучена гидратация циклогексена в различных условиях температуры, концентрации и количества серной кислоты и определены наилучшие условия для получения этим путем циклогексанола: концентрация серной кислоты в 70—75%, температура 54—56°, 1½ моля серной кислоты на 1 моль циклогексена, нагревание в течение 50—60 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пласт. массы (Лгр., 1937), № 2, 330.—2. Англ. патент 339592 (Zbl., 1931, 1, 2937).

Поступило в Редакцию
5 декабря 1938 г.

L'OBTENTION DU CYCLOHEXANOL À PARTIR DU CYCLOHEXÈNE

J. Zalkind et I. Markov

On a étudié l'hydrogénation du cyclohexène dans de différentes conditions de la température, de la concentration et de la quantité d'acide sulfurique, et on a déterminé les meilleures conditions pour obtenir par cette méthode le cyclohexanol: la concentration de l'acide sulfurique de 70—75%, la température de 54—56°, 1½ mol d'acide sulfurique par un mol de cyclohexène, le réchauffement pendant 50—60 minutes.

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ НА СПОСОБНОСТЬ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОГО ВОЛОКНА НАКРАШИВАТЬСЯ

IV. ВЛИЯНИЕ УДАЛЕНИЯ АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ХЛОПКА НА ЕГО АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

П. П. Викторов и Н. М. Соколова

Лаборатория химической технологии волокнистых веществ
Московского текстильного института

В развитие данных, полученных при изучении изменения адсорбционных свойств волокна под влиянием удаления пектиновых веществ ферментативным путем,¹ и была поставлена настоящая работа. Мы тогда имели возможность наблюдать косвенным путем слабую роль азотистых веществ на адсорбционные свойства хлопка. Чтобы осветить вопрос во всей полноте, необходимо было проследить, как будут меняться адсорбционные свойства, если с волокна будут удалены только одни азотистые вещества. Как и в предыдущей части работы мы мыслили, что удаление их тем же мягким ферментативным путем должно наименее подействовать на изменение физико-химической структуры волокна в нежелательном направлении.

О химической природе азотистых веществ в хлопковом волокне известно чрезвычайно мало. В русской и иностранной литературе имеются лишь некоторые разрозненные сведения, но систематического изучения химии азотистых веществ хлопка сделано не было. Ксантопротеиновая реакция, обнаруживаемая на хлопке азотной кислотой, позволяет отнести их к белкам.

В качестве ферментов нами были взяты трипсин и пепсин. Первый в виде продажных препаратов поджелудочной железы панкреатина и панкреатина, а второй — в виде продажного препарата под тем же названием.

Оптимальные условия применения трипсина 37° при водородном показателе, лежащем вблизи нейтральной точки, а именно в пределах $pH = 7-8.5$.² Эти условия, в особенности значение водородного показателя, являлись для нас приемлемыми, так как при них можно ожидать лучшего сохранения волокна в неизменном виде. Тем не менее для большей уверенности мы решили несколько снизить температуру опыта. Имевшийся препарат панкреатина хорошо растворялся как в воде, так и в растворе соды. В качестве антисептика мы брали толуол без сернистых соединений, от которых освобождались путем промывки ртутью.³ Активность ферментов как в данном случае, так и в последующих опытах проверялась по разжижению растворов желатины.⁴

Раствор панкреатина готовился следующим образом: 100 мл воды, 0.2 г соды и n г панкреатина (n менялось в зависимости от желаемой концентрации), 1 мл толуола.

Смесь перемешивалась на аппарате Вагнера и фильтровалась через складчатый фильтр. Полученный раствор, желтый и опалесцирующий, и применялся для обработки.

Для опытов был взят хлопок ²⁷/₂₈ американских семян I сорта. Данные его химического анализа (в процентах):

Содержание жиров и восков	0.48
” азота	0.20
” пектиновых веществ (в пересчете на пектиновую кислоту) ⁵	1.05
” золы	1.2

Цифры относятся к абсолютно-сухому веществу.

Первый разведочный опыт был проведен с 0.5% раствором панкреатина, который готовился, как указано выше. 20 г волокна были смочены 500 мл этого раствора и поставлены в термостат при 28—30° на 3 сут. На вторые сутки на поверхности жидкости было замечено развитие колонии каких-то микроорганизмов. Обработанное волокно промывается водой при 30—35° в течение 2 час. с отжимом и сменой промывных вод через каждые 10 мин. Затем волокно оставляется на ночь в холодной воде и на следующий день промывается по предыдущему в течение 1 часа. Тщательностью промывки преследовалась цель удалить с волокна азотистые вещества самого фермента, если бы случился переход их на волокно из жидкости в процессе обработки. Промываемое волокно высушивается, после чего определяется содержание азота. Анализ образца этого опыта дал содержание азота 0.11%, что соответствует ~ 50% азота сравнительно с необработанным волокном.

Достигнутое снижение азота нас не удовлетворило, и мы решили пойти по линии усиления действия фермента. Следующий опыт был поставлен с 1 и 2% раствором панкреатина при длительности обработки 2 суток. Параллельно в тех же условиях был проведен и пустой опыт. Условия обработки и результаты приведены в табл. 1.

На образце опыта 2 на пятые сутки была обнаружена поросль розового цвета а на образце № 3 поросль белого цвета появилась уже на третьи сутки. Через 5 сут. поросль с образцов была осторожно удалена и они были тщательно промыты.

Данные табл. 1 указывают, что ни увеличение концентрации фермента ни удлинение процесса обработки заметно не сказываются на снижении содержания азота в волокне. В то же время пустой опыт говорит, что часть азота сходит за счет действия жидкости, в которой растворен фермент. В этом случае убыль азота в волокне выражается в 30%, т. е. мы встречаем для азота ту же величину, которую уже имели в предыдущей работе при удалении пектиновых веществ ферментативным путем в слабо кислой среде.¹ Очевидно, природа азотистых веществ хлопка такова, что часть их легко вымывается слабо кислыми и слабо щелочными растворами и водой.⁶

Наши наблюдения о действии раствора соды на азотистые вещества хлопка хорошо совпадают с данными работы В. С. Садикова и В. Н. Меньшиковой, где указывается, что длительный процесс извлечения белков ферментами

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Волокно	Условия обработки	Содержание N в % в волокне	Содержание N в % от первоначального количества
1	Суровый хлопок	До обработки	0.20	100
2	Суровый хлопок	Обработка раствором панкреатина: 500 мл воды, 1 г соды, 5 г панкреатина, 5 мл толуола, в течение 5 сут. при модуле 1:25 и температуре 28—31°. Промывка в условиях разведочного опыта	0.10	50
3	Суровый хлопок	Обработка раствором панкреатина: 500 мл воды, 1 г соды, 10 г панкреатина, 5 мл толуола, в течение 5 сут. при модуле 1:25 и температуре 28—31°. Промывка в условиях разведочного опыта	0.10	50
4	Суровый хлопок	Обработка раствором соды: 500 мл воды, 1 г соды, в течение 5 сут. при модуле 1:25 и температуре 28—31°. Промывка та же	0.14	70

можно заменить коротким в щелочной среде.⁷ Эта специфичность действия щелочей на белки побудила нас особенно осторожно относиться к пользованию содовыми растворами при ферментативной обработке, тем более что не исключена возможность, что и другие естественные примеси в хлопчатобумажном волокне могут в этом случае также меняться.

В литературе указывается, что некоторые важнейшие белки обнаруживают устойчивость к трипсину, но неустойчивы к действию пепсина; если же белковый материал предварительно обработать пепсином, то его устойчивость к трипсину падает.⁸ Эти указания побудили нас пойти по пути последовательного воздействия на азотистые вещества хлопка пепсином, а затем трипсином.

Пепсин имеет оптимум действия при $pH = 1.5-2.5$,⁹ что исключает возможность применения этой среды для целлюлозного волокна в условиях поставленной нами задачи. Однако в вышеуказанной работе В. С. Садикова и В. Н. Меньшиковой имеются указания относительно перевода белковых веществ соевой муки в растворимую форму под действием 2.7% раствора пепсина в нейтральной среде.

На этом основании мы решили дальнейшие опыты с пепсином и трипсином провести в нейтральной среде. Условия обработки и результаты приведены в табл. 2.

Несмотря на удлинение обработки до 11 сут. с повторным использованием трипсина в виде двух продажных препаратов панкреатина и панкреакрина и включением в процесс пепсина, снижения содержания азота в волокне не наблюдается. Скорее следует отметить как бы меньший сход азотистых веществ. Это уменьшение снижения содержания азота на волокне возможно объяснить двумя причинами. С одной стороны, при проведении этих опытов мы отошли от оптимальных условий среды, а вторая причина могла лежать в адсорбции обрабатываемым волокном самого фермента, как азотосодержащего вещества. Для того чтобы быть вполне уверенными, что мы определяем на волокне после его обработки действительно остаточный азот, содержащийся в составе азоти-

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Волокно	Условия обработки	Содержание N в % в волокне	Содержание N в % от первоначального количества
5	Суровый хлопок	а. Обработка 2% раствором пепсина в дистиллированной воде с добавлением 1 г толуола на 100 мл в течение 3 сут. по модулю 1:25 и температуре 26—28°		
		б. Промывка водой при 30° в течение 30 мин. три раза без отжима и холодной водой в течение 1 часа 30 мин. со сменой промывных вод и отжимом через каждые 15 мин.		
		в. Обработка 2% раствором панкреатина в дистиллированной воде с добавлением 3 г толуола на 100 мл в течение 5 сут. при модуле 1:25 и температуре 26—28°		
		г. Промывка водой при 30° в течение 2 час.		
		д. Обработка 2% раствором панкреатина в дистиллированной воде с добавлением толуола в течение 3 сут. при модуле 1:25 и температуре 26—28°		
6	Суровый хлопок	е. Промывка	0.12	0.60
		Обработка та же, что и при образце опыта № 5, но при д, вместо 2% раствора панкреатина, был взят той же концентрации раствор панкреакрина	0.11	55

стых веществ хлопка, а не азот, случайно адсорбированный волокном из ферментативной жидкости, был поставлен контрольный опыт. Для этого хлопок, очищенный по стандартному методу, был обработан последовательно пепсином, панкреатином и панкреакрином в условиях опыта 6 табл. 2. Результаты химического анализа на содержание азота в этих двух образцах приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Волокно	Способ обработки	Содержание N в ‰ в волокне	Содержание N в ‰ сравнительно с суровым волокном
7	Хлопок, очищенный по стандартному методу	До обработки	0.02	10
8	То же, волокно	Обработанный в условиях опыта № 6 . . .	0.04	20

На основании данных этого анализа можно отметить, что наблюдается как бы некоторое „загрязнение“ обрабатываемого волокна азотом, извлекаемым из ферментативной жидкости, но это загрязнение по абсолютной величине столь ничтожно, что отнести на его долю вину за недостаточность удаления азотистых веществ с волокна при помощи ферментов вряд ли представляется возможным. Тщательность промывки после обработок ферментами, на что нами при проведении всей работы обращено было большое внимание, должна была нас в значительной мере гарантировать от случайных накоплений азота на волокне. Таким образом остаточный азот хлопка является действительно остаточным, а не приобретенным в процессе обработки.

В виду того что обработка хлопка ферментативными препаратами, имевшимися в нашем распоряжении, не дала ожидаемых результатов, нами был поставлен ряд дальнейших изысканий с применением органических растворителей для облегчения удаления азотистых веществ. В качестве таковых были взяты 80% этиловый спирт и бензол. Этиловый спирт был выбран потому, что по литературным данным он переводит в раствор одну из групп простых белков — проламины,¹⁰ в возможности же использования бензола с целью снижения части азотистых веществ мы убедились из первой части работы.¹¹ О снижении азотосодержащих веществ в хлопке посредством обработки бензолом имеется также указание в одной из работ Кнехта: до обработки 0.204% N, после экстракции бензолом 0.189% N.¹² Применение этих растворителей для облегчения удаления азота на первый взгляд могло вызвать сомнение в целесообразности их выбора. И спирт и бензол являются в то же время растворителями естественных жиров и восков хлопка, а снижение их содержания могло вызвать изменение адсорбционных свойств, независимо от того, сколько азота удерживается волокном. Но это опасение совсем не имеет под собой почвы. Как следует из предыдущих работ одного из нас,^{1, 11} содержание жиров и восков оказывают чрезвычайно малое влияние на адсорбционные свойства хлопка. При проведении же настоящей работы мы имели случай еще раз убедиться в правильности этого положения. В работе Викторова и Вильдт извлечение жиров и восков производилось экстрагированием бензолом в аппарате Сокслета.¹¹ Так как высокая температура экстрагирования могла как-то сказаться на физической структуре волокна, что должно было повлиять на изменение его адсорбционных свойств, мы сделали попытку удалить жиры и воски в возможно мягких условиях обработкой бензолом при комнатной температуре. В этом случае изменение адсорбционных свойств волокна должно отнести целиком за счет изменения содержания жиров и восков. Мы настаивали хлопок с бензолом при модуле 1:20 в течение 105 сут. при 11 сменах растворителя. Анализ показал содержание жиров и восков 0.21% (исходное волокно 0.48%),

адсорбционное число оказалось равным 105. В работе Викторова и Вильдт мы имеем соответственно 0.14% и 104.27. Отсюда можно было сделать заключение, что температура экстрагирования бензолом не оказывает влияния на изменение физической структуры волокна.

Тем не менее, придерживаясь первоначальной установки обработки волокна в возможно мягких условиях, мы обработку бензолом и спиртом проводили без повышения температуры. Обработывали ими как суровое волокно, так и волокно, предварительно подвергнутое ферментативному воздействию. В свою очередь суровое волокно после обработки спиртом и бензолом обрабатывалось еще ферментом. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

Как видно из таблицы (опыт 9) спирт удаляет с волокна некоторую часть азотосодержащих веществ, что находится в полном согласии с данными первой части нашей работы¹¹ и с указаниями литературы о белках. Но в про-

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Волокно	Условия обработки	Содержание N в % в волокне	Содержание N в % от первоначального количества
9	Суровый хлопок	Настаивание со спиртом в течение 3 сут. при комнатной температуре и модуле 1:30. Вторичное настаивание со свежим спиртом в тех же условиях 6 час. Промывка водой	0.15	75
10	Суровый хлопок	Настаивание с бензолом в течение 71 сут. при комнатной температуре и модуле 1:20. Растворитель был сменен 7 раз.	0.20	100
11	Суровый хлопок	Обработка бензолом в условиях опыта № 10 и затем спиртом в условиях опыта № 9	0.15	75
12	Суровый хлопок	Обработка 2% раствором панкреатина в дистиллированной воде с добавкой 2 мл толуола на каждые 100 мл жидкости 6 сут. при 30°. Промывка водой при 30° 1 час. Вторичная обработка 2% раствором панкреатина в течение 2 сут. Окончательная промывка водой	0.15	75
13	Суровый хлопок, обработанный спиртом в условиях опыта № 9	Обработка панкреатином в условиях опыта № 12	0.13	65
14	Суровый хлопок, обработанный бензолом в условиях опыта № 10	Обработка панкреатином в условиях опыта № 12	0.11	55
15	Хлопок, обработанный бензолом и спиртом в условиях опыта № 11	Обработка панкреатином в условиях опыта № 12	0.11	55
16	Суровый хлопок	Обработка 0.5% раствором панкреатина в 0.2% растворе соды с добавлением 1 г толуола на 100 мл жидкости при 30° в течение 3 сут. Промывка водой (см. выше условия промывки разведочного опыта)	0.10	50
17	Суровый хлопок, обработанный щелочным раствором 0.5% панкреатина в условиях опыта № 16	Настаивание со спиртом в условиях опыта № 9	0.10	50

тиворечие с результатами нашей первой работы, а также и с результатами работы Кнехта,¹² бензол не снизил содержания азота (опыт № 10). Такое расхождение в эффекте действия бензола на азотистые вещества хлопка мы склонны объяснить различными условиями опытов в том и другом случае. Так как нам известно, что белки могут растворяться в бензоле, то некоторое снижение их на хлопке, которое мы наблюдали ранее и на что, в свою очередь, указывает Кнехт, возможно лишь путем механического вымывания их жидкостью из канала трубочки волокна при экстракции в аппарате Сокслета. Когда же мы настаиваем волокно в бензоле без движения жидкости и при обычной температуре, то снижения содержания азота, отмечаемого химическим анализом, не наблюдается. Тем не менее, должно указать, что при обработке даже в таких спокойных условиях белки все-таки как-то подвергаются влиянию бензола, слой остатка протоплазмы в канале как бы разрыхляется. Это подтверждается результатами дальнейшего действия ферментов на волокно, подвергнутое предварительно обработке бензолом. Такое волокно (опыт 15) показывает уменьшенное содержание азота, по сравнению с волокном (опыт 12), прямо обработанным ферментами. Но как бы то ни было, результаты опытов, изображенных в табл. 4, говорят о том, что усложнение процесса обработки трипсином (панкреатином) путем дополнительного применения органических растворителей мало помогает делу. В лучшем случае мы имеем те же результаты снижения количества азота (45%), которые были достигнуты нами ранее при комбинированной обработке пепсином и трипсином (см. табл. 2). Непревзойденными попрежнему остаются результаты опытов обработки трипсином в щелочной среде, когда было осуществлено снижение содержания азота на 50% от исходного количества (опыт 16 табл. 4 и опыты табл. 1). Целесообразность нашего отказа от применения ферментативной обработки в щелочной среде вполне оправдывается примерами адсорбционного числа (табл. 5).

Определение количества красителя на волокне производилось путем снятия его водно-пиридиновым раствором и колориметрирования растворов колориметром фирмы Лейтц.¹

Таким образом суровый хлопок, обработанный раствором соды в условиях пустого опыта, принимает на себя то же самое количество красителя, как и волокно, обработанное панкреатином, несмотря на то, что с него удалено азотистых веществ на 20% меньше. Последнее обстоятельство можно объяснить допущением, что сода производит набухание волокна, и этим делает его реакционно-способнее. Не исключается также возможность, что сода влияет и на другие естественные примеси к целлюлозе волокна, например, пектиновые вещества, что в свою очередь должно повести к увеличению адсорбционной способности. Как бы то ни было, опыт определения адсорбционной способ-

ТАБЛИЦА 5

№ опыта	Волокно	Условия обработки	Содержание N в % в волокне	Содержание N в % от начального количества	Количество красителя в % по отношению к количеству, поглощенному суровым волокном
18	Суровый хлопок	До обработки	0.20	100	100
19	Суровый хлопок	Обработан 1% раствором панкреатина в 0.2% содовой среде с добавлением толуола 5 сут. при 30°	0.10	50	186
20	Суровый хлопок (пустой опыт)	Обработан 0.2% содовым раствором 5 сут. при 30° . . .	0.14	70	135
21	Хлопок, очищенный по стандартному методу		—	—	200

ности говорит, что мы имели полное основание отказаться от применения содовых растворов при ферментативной обработке, чтобы не затемнять результаты своих наблюдений.

Что не только в удалении азотистых веществ кроется причина изменения адсорбционных свойств волокна, подтверждается также данными измерения этих свойств в случае обработки хлопка пепсином и трипсином. Обработка длилась 11 сут. (табл. 2), а снижение содержания азотистых веществ достигнуто при панкреатине только на 40% (0.12%). В то же время адсорбционное число этого волокна при промере оказалось равным 145. Опять мы имеем повышение адсорбционной способности, не соответствующее содержанию азота в исследуемом волокне. Но на этот раз волокно находилось в ферментативной жидкости 11 сут., в то время как обработка раствором панкреатина в слабой содовой среде (табл. 5) длилась лишь 5 сут. Очевидно, удлинение продолжительности обработки вдвое и сказалось на изменении физической структуры волокна, что и было отмечено увеличением адсорбционного числа.

Обсуждение результатов наших наблюдений по удалению азотистых веществ хлопка ферментативным путем не позволяет сделать таких категорических заключений о роли их на волокне и значимости удаления подобно тому, как мы сделали в случае жиров и восков и пектиновых веществ.¹¹ Азотистые вещества хлопка разнородны по своей природе, часть их легко снимается с волокна под действием ферментов, некоторых минеральных солей (К₂С₂O₄),¹² слабых растворов кислот и щелочей, спирта и даже воды, но большая часть упорно противостоит всем этим обработкам. Достаточно указать, что даже длительная отварка в щелочи, как то практикуется в производстве в процессе беления, никогда не доводит содержание азота до нуля. По ряду авторов мы имеем весьма разнообразные результаты о конечном содержании азота в готовых хлопчатобумажных изделиях, но эти результаты, несмотря на пестроту цифр, упорно твердят о стойкости азотистых веществ. Так, Фрейбергер приводит содержание азота в готовом товаре от 0.067 до 0.044% и только миткали, два раза отваренные на едком натре и дважды обработанные гипохлоритом, показали следы азота.¹³ Обследование качества отбеленных хлопчатобумажных тканей, произведенное ЦНИТИ по заданию Главного управления хлопчатобумажной промышленности, показало, что в лучшем случае очищенное волокно удерживает на себе 0.014% азота.¹⁴ В работе Риджа, касающейся методики определения азота в хлопке, приводится таблица многочисленных анализов волокон различной степени очистки, причем содержание азота нигде не равно нулю, а его минимальное значение достигает 0.035%.¹⁵

Хлопок, очищенный по стандартному методу, как выяснилось во время текущей работы, содержит также азот (0.02%). Наконец, в работе Михеля и Райха, где изучалось азотосодержащее вещество, остающееся в хлопке после его химической очистки, мы имеем также указание на существование какого-то трудно удаляемого азотистого вещества.¹⁶ Это вещество было выделено и показало содержание 1.5% азота. Указаний о природе этого соединения авторами не приводится, но содержание азота в нем указывает на его небелковую природу.

Сложность химической природы азотистых веществ хлопкового волокна естественным образом должна была сказаться на результатах наших наблюдений. И если мы вправе утверждать, что действием слабых растворов кислот, щелочей и воды мы удаляем до 30% азотистых веществ, то сколько из удаляемых при ферментативной обработке 45—50% азота приходится на долю действия одних ферментов, решить не представляется возможным. Здесь происходит наслаивание влияний ферментативной жидкости и работы самого фермента. Таким образом прямой путь решения вопроса о значении азотистых веществ в хлопковом волокне для характеристики его адсорбционных свойств отпадает и приходится пользоваться косвенным путем, чтобы посылить ответить на вопрос.

В первой части работы¹¹ нам удалось обработкой хлопка гипохлоритом довести содержание азота до величины, соответствующей его содержанию

в волокне, очищенном в условиях технологического процесса беления. Содержание жиров и восков в нашем волокне посредством экстракции бензолом было даже снижено против существующей нормы. Тем не менее это волокно проявило значительно сниженные адсорбционные свойства сравнительно с нормально очищенным волокном (табл. 7 на стр. 1655 цитированной работы). С другой стороны, в работе одного из нас с пектиновыми веществами хлопка¹ было показано, что если целиком удалить пектиновые вещества и оставить на волокне большую часть азотистых веществ, то такое волокно в отношении адсорбционной способности ведет себя как нормально очищенное волокно при содержании азотистых веществ, доведенных до обычного минимума. В последнем случае значение удаления пектиновых веществ перекрывает значение азотистых веществ на волокне. Эти наблюдения приводят нас к выводу о малом влиянии азотистых веществ при химической очистке на капиллярные свойства волокна. Это заключение находит себе полное подтверждение в работе П. М. Погожева, изучавшего изменение физических и химических показателей хлопчатобумажных тканей в зависимости от условий обработки в отбельном процессе.¹⁴ В одном варианте обработки было удалено 56% азотистых веществ, а в другом — даже 86% (т. е. достигнута величина, соответствующая нормально очищенному волокну) и в обоих случаях была зарегистрирована низкая капиллярность.

Таким образом наши рассуждения привели к заключению, что независимо от того, сохраняются ли азотистые вещества на хлопке или удаляются в большей или меньшей степени в процессе беления — это имеет малое влияние на адсорбционные свойства волокна. Поэтому вопрос о борьбе с азотистыми веществами в технологическом процессе беления должен быть уточнен. Если азотистые вещества не могут быть помехой к проявлению необходимых качеств капиллярности очищенного волокна, то сохранение их нежелательно в том смысле, что может повести в заключительной стадии отбельного процесса при обработке гипохлоритом к образованию опасных для волокна хлораминовых кислот. Однако в виду малого содержания азотистых веществ в хлопке опасность ослабления волокна под влиянием хлораминовых кислот вызывает сомнение.

Общее заключение

1. Было проведено изучение удаления азотистых веществ хлопкового волокна, пользуясь протеолитическими ферментами — трипсином и пепсином — в виде продажных препаратов панкреатина, панкреакрина и пепсина.

2. Было установлено, что слабо щелочная среда ферментативных растворов сама по себе производит некоторое снижение содержания азотистых веществ. От применения кислых растворов пепсина также отказались во избежание изменений физико-химической структуры волокон.

3. При воздействии ферментов в нейтральной среде достигнуто удаление азотистых веществ максимально на 40—45%. Последовательное совместное действие пепсина и трипсина не улучшает дела. Привлечение органических растворителей, как то этилового алкоголя и бензола, в помощь ферментативной обработке не дало результатов.

4. Азотистые вещества хлопка характеризуются неоднородностью своего состава. Одна часть их, меньшая, относительно легко удаляется при мягком воздействии протеолитических ферментов, слабых растворов кислот и щелочей, воды, спирта, некоторых минеральных солей (например KI), в то время как другая часть, большая, упорно удерживается волокном и может быть извлечена из него, и то не полностью, под влиянием едких щелочей в жестких условиях варочного процесса или при обработке раствором гипохлорита. Эта трудно удаляемая часть включает в себе примесь азотосодержащего вещества небелковой природы.

5. Определение адсорбционной способности волокон, обработанных ферментами, показывает некоторое ее повышение. Это проявление адсорбционной

способности отнюдь нельзя полностью отнести за счет убыли азота в волокна. Длительность обработки и среда ферментативного раствора оказывают здесь свое влияние, независимо от содержания остаточного азота.

6. Прямые опыты удаления белковых веществ ферментативным путем не позволяют сделать заключения, в какой мере эти вещества оказывают влияние на капиллярные свойства волокон. Однако ряд наблюдений над качеством готовых изделий при варивании режима технологического процесса беления в производстве, а также наблюдений, имевших место в нашей работе при удалении азотистых веществ гипохлоритом и пектиновых веществ ферментативным способом, позволяют определенно заключить о второстепенном значении белков при их удалении в отношении капиллярных свойств волокон.

В заключение авторы считают своим приятным долгом отметить участие доц. М. В. Корчагина советами в этой работе, за что и приносим ему глубокую благодарность.

П о с л е с л о в и е

Необходимо подытожить результаты всех четырех сообщений этой работы о влиянии естественных примесей к целлюлозе на способность хлопчатобумажного волокна окрашиваться. Детальному рассмотрению по их влиянию на капиллярные свойства были подвергнуты основные спутники целлюлозы в хлопке: жиры и воски, пектиновые и азотистые вещества. В работе выяснилось, что наибольшее влияние оказывают пектиновые вещества, ничтожное — жиры и воски, а белки хотя и проявляют свое действие, но в малой степени сравнительно с пектиновыми веществами. В то же время химический анализ нормально очищенного волокна в процессе беления показывает достаточное содержание жиров и восков, незначительное — азотистых веществ и полное отсутствие пектиновых. Чтобы понять, почему удаление пектиновых веществ является причиной появления надлежащих качеств капиллярности очищенного материала, необходимо коснуться вопроса о месте размещения их в веществе сурового волокна. Жиры и воски входят в состав оболочки волокна — кутикулы, а белки, в виде остатков протоплазмы, сохраняются в его канале. Трудность вымывания пектиновых веществ при химической обработке, как показали наши опыты отдельного удаления с волокна естественных спутников целлюлозы при помощи химических реактивов (см. Сообщ. I), позволяет высказать предположение, что пектиновые вещества могут находиться лишь в толще волокна, будучи как-то тесно распределены между мицеллами. При таком допущении становятся понятными жесткие условия операций в процессе очистки хлопчатобумажных волокон при белении, которые необходимы, чтобы разрыхлить межмицеллярные пространства с целью дать выход пектиновым веществам. Это положение очень хорошо согласуется с экспериментальным материалом нашей работы, которым установлено, что на ряду с химическими изменениями волокна под действием щелочной варки, при белении идет процесс изменения его физической структуры.

Наши соображения о возможности размещения пектиновых веществ в межмицеллярных пространствах находят веское подтверждение во взглядах Астбери и К. Мейера на структуру целлюлозных волокон. Астбери держится того мнения,¹⁷ что „в основном волокно представляется как цельная, законченная система, насквозь пронизанная дефектами кристаллизации и примесями, чуждыми структуре самой целлюлозы (подчеркнуто нами. П. В. и Н. С.), но тем не менее эта система определенно связанная, благодаря отсутствию резкого разграничения одного пучка от другого“. Еще более отчетливо высказывается К. Мейер по тому же вопросу в своей работе „Структура целлюлозы и субстантивное крашение“, где прямо говорится, что „важную роль играют пока неизвестные нам по составу склеивающие вещества, частью состоящие из геммицеллюлоз и частью из совершенно неисследованных веществ, которые мы должны принять заполняющими поры между кристаллитами.¹⁸ И тот и другой автор согласно указывают, что межмицеллярные пространства заполнены какими-то

веществами, чуждыми структуре самой целлюлозы, частью неизвестного строения и частью состоящие из гемицеллюлоз. Но в состав гемицеллюлоз входят пентозаны и гексозаны, т. е. как раз те вещества, которые, по Ф. Эрлиху, входят и в состав пектиновых веществ, а по новейшим исследованиям Шнейдера с сотрудниками являются неизменными спутниками пектиновых веществ в растительных тканях. Поэтому наше представление о месте размещения пектиновых веществ в структуре волокон следует признать логически вполне оправданным.

В то же время подобное представление о размещении пектиновых веществ в волокне дает легко понять, почему белки, жиры и воски, независимо от того, удалены ли они или сохраняются, оказывают незначительное влияние на свойства капиллярности.

Имеется достаточно оснований, чтобы обобщить наши соображения по затронутому вопросу и сформулировать их в том виде, что физические изменения во время химических обработок текстильных изделий отнюдь не носят характера явлений второстепенного значения, но, возможно, играют первенствующую роль в технологических процессах. Практика химико-текстильного производства, с своей стороны, указывает, что бывают случаи подготовки хлопчатобумажных изделий для крашения или других последующих операций, когда неизбежная и, по общепринятому представлению, незаменимая отварка в щелочи оказывается не только излишней, но признается вредной по своему действию и заменяется или обработкой водой или даже неожиданной и, по первому впечатлению, непонятной варкой в слабых растворах минеральной кислоты. Кажущаяся загадочность замены популярного реактива другими уясняется, если признать, что хлопчатобумажные изделия в результате этих обработок должны приобрести качества достаточной и вполне равномерной капиллярности, в чем им в некоторых случаях отказывает обработка щелочью.

Таким образом в противовес существующему взгляду на процесс болезни текстильных изделий как на процесс, сообщающий волокнам в первую очередь изменения химического характера, при котором возможно далеко идущему снижению содержания спутников целлюлозы и, в особенности, их жирно-восковой части придается большое значение, авторы выдвигают свою гипотезу. По нашему представлению, ядро процесса переключается на придание физической структуре волокон состояния, характеризуемого определенными качествами капиллярности. Химические же изменения при таком толковании вопроса значимы лишь постольку, поскольку они влияют на физические изменения. С этой точки зрения роль пектиновых веществ в процессе очистки волокон является вполне оправданной, ибо только они одни, в силу условий своего распределения в толще волокна, и способны при своем удалении, раздвигая промежутки между мицеллами, повлиять на изменение физической структуры в желаемом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Викторов и В. Е. Иванова. Сообщ. III. Ж. Пр. X., 12 (1939). —
2. К. Оппенгеймер и Р. Кун. Ферменты, 181 и 460 (1932). — 3. К. Оппенгеймер и Р. Кун. Ферменты, 72 (1932). — 4. Рона. Практикум по физиологической химии, 232 (1930). — 5. П. П. Викторов и Р. И. Фридланд. Сообщ. П. Ж. Пр. X., 12 (1939). —
6. М. М. Чиликин. Азот в хлопке и льне. Изв. текст. промышл. и торг., 2, 50 (1929). —
7. В. С. Садиков и В. Н. Меньшикова. Изолирование белков разных видов муки. Белковый сборн. т. I, вып. 1, 16 (1936). — 8. К. Оппенгеймер и Р. Кун. Ферменты, Белковый сборн. т. I, вып. 1, 16 (1936). — 9. В. С. Садиков. Курс стр. 430 (1932). — Т. В. Осборн. Растительные белки, 113 (1925). — В. С. Садиков. Курс биологической химии (1935). — 9. В. С. Садиков и В. Н. Меньшикова. Изолирование белков разных видов муки. Белковый сборн., т. I, вып. 1, 11 (1936). — 10. Т. В. Осборн. Растительные белки, 81 (1925). — Р. Гортнер. Основы биохимии. Часть II. Белки, 66 (1933). —
11. П. П. Викторов и Е. О. Вильдт. Сообщ. I, Ж. Пр. X., т. IX, № 9, 1649 (1936). —
12. Е. Кнечт. Soc. Dyers and Col., p. 220 (1918). — 13. K. Freiburger. Beitrage über Theorie und Technik des Bleichens der Baumwolle. Textilberichte, 124 (1929). — 14. П. М. Погожев. Методика оценки отваренных и отбеленных хлопчатобумажных тканей. Бюлл. НИИТ, № 9 (1934). — 15. В. F. Ridge. The Chemical Analysis of Cotton. The Determination of Nitrogen in Cotton. Journ. of the Textile Institute, 15, 94 (1924). — 16. F. Michael u. W. Reich. Über den Nachweis einer Fremdschubstanz in Cellulosefasern. Liebigs Annalen

der Chemie, 466, 8, 73 (1928). — 17. У. Т. Астбери. Основы учения о структуре текстильных волокон, стр. 138 (1936). — 18. Kurt H. Meyer. Zur Physik und Chemie der Färbvorgänge. V. Zellulosestruktur und substantives Färb. Melliand Textilberichte, № 7, 573 (1928).

Поступило в Редакцию
11 сентября 1938 г.

L'INFLUENCE DES IMPURETÉS NATURELLES DE LA CELLULOSE SUR
L'APTITUDE DE LA FIBRE DE COTON À PRENDRE LA TEINTURE
IV. L'INFLUENCE DE L'ÉLOIGNEMENT DES SUBSTANCES AZOTEUSES DU COTON
SUR LES PROPRIÉTÉS ADSORPTIVES

P. P. Viktorov et N. M. Sokolova

1. On a étudié l'éloignement des substances azoteuses du coton par la méthode fermentative dans le but d'établir, à quel point les albumens influencent la capacité capillaire de la fibre.
2. A cause d'une série d'influences accessoires le traitement fermentatif n'a pas donné de réponse directe, mais d'une manière indirecte on est parvenu à démontrer l'influence faible des albumens.
3. Le rôle actif des substances pectiniques quant à leur influence sur les propriétés capillaires de la fibre en comparaison avec les graisses, les cires et les substances à teneur en azote, est facilement expliqué, si l'on admet que les substances pectiniques sont réparties dans les espaces intermicellaires.
4. On avance une nouvelle manière d'envisager le procès de la purification de la fibre de coton lors du blanchissement. Les auteurs considèrent le traitement comme un procès de modification de l'état physique de la fibre. Les changements chimiques n'ont une importance que dans la mesure de leur influence sur les changements physiques.

СИНТЕЗ ДУБИТЕЛЕЙ ИЗ НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ И *p*-ДИОКСИДФЕНИЛСУЛЬФОНА

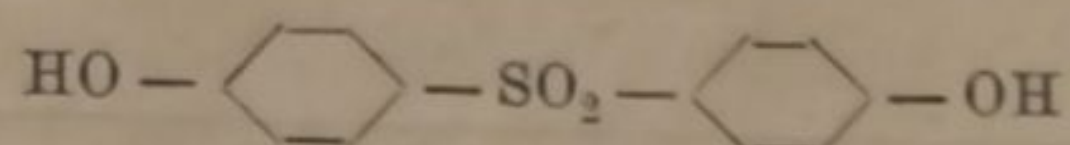
Я. П. Беркман и И. Г. Гурджи

Харьковский филиал Украинского научно-исследовательского института кожевенной промышленности

Обычными приемами при получении синтетических дубителей из фенолов является конденсация фенолсульфокислот с альдегидами или сульфирование продуктов предварительной конденсации фенолов с альдегидами.

В обоих случаях ароматические радикалы связываются через метиленовую группу (или замещенную метиленовую группу). Такого рода конденсация, как правило, приводит к образованию окрашенных продуктов, причем окраска обычно сообщается коже. Мало того, кожа, выдубленная такими дубителями, склонна к быстрому ухудшению окраски под влиянием хранения, в особенности света.

Для улучшения окраски кожи и ее светоустойчивости было предложено для получения синтетических дубителей использовать фенолы не в чистом виде, а в виде сульфонов, т. е. соединений типа:



Этот промежуточный продукт по ходу синтеза конденсируется с сульфокислотами, полученными из фенолов или углеводов.

Указанный принцип описан в ряде патентов (см. американские патенты №№ 1901536, 1972797 и 1972798).

Никаких исследований по синтезу дубителей этого типа, а также никаких данных об их кожевенно-химических свойствах в литературе не имеется.

1. Получение *p*-диоксидифенилсульфона

В патентных описаниях обычно упоминается либо *p*-диоксидифенилсульфон, либо диоксидифенилсульфоны в виде технической смеси, получаемой в определенных условиях и не подвергающейся разделению. Мы остановились на *p*-диоксидифенилсульфоне.

p-Диоксидифенилсульфон представляет кристаллическое вещество с т. пл. 238—239°. В холодной воде сульфон плохо растворим, в горячей растворяется в значительных количествах и может, таким образом, быть перекристаллизован из воды.

Получение *p*-диоксидифенилсульфона может быть осуществлено различными способами:

1) Согласно Josef'у Schäfer'у¹ нагреванием в течение 3 час. — при температуре 170—180° трех частей фенола с одной частью дымницей серной кислоты, содержащей 60% свободного серного ангидрида, с последующей отгонкой непрореагировавшего фенола.

2) По Appenheim'у² нагреванием фенола с олеумом (содержащим 15—20% свободного SO₃) при температуре 180—190° в течение 5 час. По окончании сульфирования масса выливается в воду и сульфоны (изомеры 2.2¹, 3.3¹ и 4.4¹) кристаллизуются из воды с температурой плавления 173—174°.

3) По W. Steinkopf'у³ из *p*-фенолсульфофторида фенола и хлористого алюминия в сероуглероде. Сульфон, перекристаллизованный из воды, имеет температуру плавления 238—239°.

Из указанных способов мы остановились на первом, как наиболее удобном, несколько видоизменив его.

Кристаллический фенол загружался в открытый фарфоровый стакан и при размешивании стеклянной мешалкой на холоду приливался олеум, содержащий 40% свободного SO_3 . После прилития олеума температура смеси повышалась до 170° , и перемешивание продолжалось еще 4 часа.

По окончании сульфирования вся масса в горячем состоянии переводилась в перегонную колбу, и непрореагировавший фенол отгонялся перегретым водяным паром.

Оставшийся в колбе продукт по охлаждении имеет вид рыхлой массы темнокоричневого цвета и содержит, кроме сульфонов, еще некоторое количество фенолсульфокислоты. Для удаления последней вся масса растиралась, промывалась водой до исчезновения кислой реакции на метил-оранж и высушивалась при комнатной температуре.

Полученный таким путем продукт (сырой сульфон) и был взят нами для синтеза дубителя.

С целью получения индивидуального продукта сырые сульфоны подвергались очистке. Литературных данных по очистке мы не нашли и производили ее следующим способом. Сульфоны сперва тщательно промывались несколько раз полунормальным раствором соды и затем два раза перекристаллизовывались из воды и высушивались до постоянного веса. В результате такой очистки получают бесцветные кристаллы (иглы) с т. пл. $236-238^\circ$, весьма близкой к той, какая указывается Steinkopfom (Zbl., 1927, II, 1945) для *p*-диоксидифенилсульфона ($238-239^\circ$).

Баланс этой операции получения сульфонов приведен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Количество		Получено сырых сульфонов, в г	Выход сырых сульфонов после отгонки паром по отношению к фенолу, в %	Выход сульфонов в промытых водой и высушенных до постоянного веса к фенолу, в %	То же от теории, в %
	фенола, в г	олеума, в г				
1	270	98	235	87.0	67.5	51
2	540	200	506	93.7	72.0	54
3	810	277	806	79.1	60.3	45

2. Сульфирование нафталина

Сульфирование нафталина производилось нами согласно обычной методике, применяемой для получения дубителей из нафталина.

300 г кристаллического нафталина расплавлялось в фарфоровом стакане и при перемешивании механической мешалкой приливалось 450 г технической серной кислоты (99.2%) при температуре $75-80^\circ$. После этого температура постепенно повышалась до $125-130^\circ$. По получении хорошо растворимого в воде продукта сульфирование заканчивалось.

3. Конденсация нафталиновой сульфомассы с сульфонами

Процесс конденсации нафталиновой сульфомассы с сульфонами иллюстрирован целым рядом примеров. Однако условия конденсации описаны в них недостаточно ясно. Основным вопросом и здесь являются количественные соотношения, температура и продолжительность процесса. По первому вопросу мы встречаем соотношения сульфонов и сульфомассы 1:2 и 1:1. Большая

неясность существует в отношении температуры конденсации. В одном случае указывается температура 105—110°, в другом случае сказано, что следует нагревать до кипения⁴.

Попытка провести конденсацию в соответствии с описанием оказалась неудачной.

50 г нафталиновой сульфомассы расплавлялось в фарфоровом стакане и смешивалось с 50 г сырых сульфонов и 25 мл воды и при температуре 90—95° приливалось в течение 15 минут 22.5 г 30% формальдегида; дальнейшее перемешивание производилось при температуре 105—110°. Смесь вскоре расслоилась на вязкую темноокрашенную часть и жидкую, слабо окрашенную. Пробы на растворимость давали отрицательный результат. Вязкая часть, по охлаждении твердая, хрупкая, в холодной воде не растворяется, окрашивая ее в малиновый цвет. Нерастворимый (промытый) осадок представляет бесцветные кристаллы, как и *p*-диокси-дифенилсульфон, растворяющиеся в воде при кипячении.

Получив отрицательный результат, мы провели ряд опытов с различными количественными соотношениями сульфонов и нафталиновой сульфомассы при различной температуре.

Из этих опытов выяснилось следующее:

1) при температуре реакционной смеси 100—110° сульфон переходит в растворимое состояние только в том случае, если его брать не более 40 г на 100 г нафталиновой сульфомассы. Дальнейшее увеличение количества сульфона при указанной температуре не дает продукта, полностью растворимого в воде.

2) Повышение температуры до 120° облегчает переход сульфона в раствор и позволяет увеличить его относительное количество до 1:1. Однако введение сульфона в количестве 0.8:1 и 1:1 сопряжено все же с большой трудностью.

3) Дальнейшее повышение температуры (мы довели ее до 160—170°) нецелесообразно, так как масса сильно темнеет, а растворимость продукта не улучшается.

4) Продолжительность от начала приливания формальдегида до исчезновения его запаха, а также до перехода сульфонов в растворимое состояние возрастает с увеличением количества сульфонов при одном и том же количестве формальдегида и нафталиновой сульфомассы. Другими словами, чем больше сульфонов введено в реакцию, тем больше затягивается конденсация с формальдегидом.

После предварительного опробования ряда вариантов была проведена серия опытов на одной и той же нафталиновой сульфомассе с различными количествами сульфона при температуре 120°. Формальдегид рассчитывался на общее количество органической массы (нафталиновая сульфомасса + *p*-диоксидифенилсульфон). Вода, прилитая вначале в количестве 25% от общей загрузки, по мере упаривания подливалась. Опыты эти сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№№ оп.	Взято в г			t°	Продолжительность, час	Растворимость
	нафталин-сульфомассы	сульфонов	формальдегида			
1	100	20	8.10	} 120 {	2.5	Хор.
2	100	40	9.45		6	"
3	50	30	5.40		10	"
4	50	40	6.07		10	Удовл.
5	50	50	6.75		15	"

Продукты конденсации в теплом состоянии вязки, а по остывании представляют твердую, хрупкую темноокрашенную массу.

Растворимость продуктов конденсации опытов 4 и 5 отличается от остальных наличием в водном растворе небольшого количества прозрачных хлопьев (пленок).

4. Испытание дубителей

Из продуктов конденсации готовились дубители путем усреднения крепким раствором едкого натра с таким расчетом, чтобы на 1 г продукта исходной органической массы из общей кислотности оставалось 7 мл 0,5 н. неусредненной кислотности. Растворы доводились до 20° Вé.

Образцы дубителей всех пяти опытов совершенно прозрачны, темноокрашены, причем интенсивность окрашивания растет с увеличением количества сульфонов. Параллельно с окраской растет и вязкость растворов.

Определение танидов в этой серии дубителей дало следующие результаты (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

№№ опытов	Контроль	1	2	3	4	5
Количество сульфонов в % от сульфомассы	0	20	40	60	80	100
Содержание танидов на сухое вещество	44.3	58.4	65.1	68.1	69.2	71.7

Примечание. Контроль представлял дубитель из той же нафталиновой сульфомассы, конденсированный с 15% формалина по обычному способу.

Согласно приведенным данным образцы исследуемых дубителей отличаются повышенным (по сравнению с контрольным) содержанием танидов. При этом наблюдается рост количества танидов параллельно с увеличением количества сульфонов.

Сравнительное дубление было проведено на непикелеванном голье, раскроманном по асимметрическому методу бахромы, во вращающихся банках при жидком коэффициенте 2:1 и расходе дубителя 80 объемных процентов раствора крепостью 20° Вé на голье.* Протекание дубления контролировалось пробой разреза на окрашивание индигогином.

Общим свойством дубителей, комбинированных с сульфонами, является замедленное проникновение в голье по сравнению с обычными нафталиновыми или фенольными дубителями. На ряду с этим характер формирования волокон очень благоприятен: кожа получается значительно более полной и мясистой, чем при дублении нафталиновым и даже фенольным дубителем.

При проведении дубления замечались следующие различия между образцами дубителей с разным содержанием сульфонов:

1) В отношении скорости проникновения все образцы, за исключением последнего (оп. 5 со 100% сульфонов), несколько отстают от контрольного (обычного нафталинового дубителя), и потому дубление затягивается. С другой стороны, наблюдается особенная четкость в проникновении, обнаруживаемая резкостью окраски индигогином, что не имеет места на контрольном образце.

2) В отношении окраски — контрольный образец кожи получил сероватую окраску, образец оп. 1 (с 20% сульфонов) — чисто белого цвета, следующие два образца (с 40% и 60% сульфонов) — белые с розоватым оттенком, 4-й обра-

* На 100 г голья бралось 80 мг раствора дубителя.

зец (с 80% сульфонов) — малинового и, наконец, последний (со 100% сульфонов) — темномалинового цвета. Таким образом, начиная со второго образца (с 40% сульфонов), интенсивность окраски растет с увеличением относительного количества сульфонов и продолжительности конденсации, в то время как образец с 20% сульфонов отличается от всех остальных (в том числе и от контрольного) своим белым цветом.

3) Образцы кожи, выдубленные новыми дубителями, резко отличаются от контрольного своей плотностью. Это отличие особенно заметно на образце оп. 5 (100% сульфонов), при полном продубе голяя.

Для всех образцов кожи сравнительного дубления определялись глубина проникновения за 46 час. вращения и удельный вес в воздушно-сухом состоянии.

Глубина проникновения определялась путем замера штанген-циркулем и выражена в миллиметрах при средней толщине образцов около 4 мм.

Определение удельного веса производилось в ртути с применением волюмометра Слюйтера. Результаты определений сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№№ оп.	Содержание сульфонов в % от нафталинсульфомассы	Средняя глубина проникновения	Удельный вес
Контроль	0	4.0	0.87
1	20	2.9	0.77
2	40	2.4	0.76
3	60	2.3	0.73
4	80	2.2	0.74
5	100	4.0	0.75

Величины удельного веса кожи, дубленной различными образцами дубителей, довольно показательны. Из них видно: 1) что дубители с *p*-диоксидифенилсульфоном дают снижение удельного веса кожи по сравнению с нафталиновым дубителем не менее чем на 0.1 (это является объективным показателем улучшенного формирующего действия дубителя); 2) что по мере увеличения пропорции сульфона в дубителе, его формирующее действие улучшается, достигая оптимума при 60% сульфона на сульфомассу; дальнейшее повышение количества сульфона не улучшает формирующего действия.

В отношении цвета, как уже было указано, только первый образец (с 20% сульфона) дал кожу чисто белого цвета. Для всех остальных образцов она оказалась окрашенной в большей или меньшей степени. Это приходится поставить в связь с тем обстоятельством, что чем больше пропорция сульфона в дубителе, тем дольше затягивается конденсация ими, тем выше приходится держать температуру при конденсации.

Возможно, что нами не исчерпаны все пути для осуществления конденсации с большим количеством сульфона в более мягких условиях. Можно лишь утверждать, что если такие пути существуют, они должны значительно отличаться от режима, указанного в патентных описаниях.

Исходя из проведенных нами сравнительных опытов, мы не видим никакой необходимости увеличивать содержание сульфонов в дубителе выше 20% на сульфомассу.

Следует учесть, что даже такая пропорция довольно значительна, так как она соответствует 50% сульфона на исходный нафталин. Кроме того, введение 20% сульфонов сообщает продукту полностью характер фенольного дубителя, и дальнейшее повышение содержания сульфонов уже относительно мало изменяет его технологические свойства.

В заключение необходимо отметить, что полной светостойкостью кожа выдубленная нафталинсульфоновым дубителем, не обладает, хотя она и устойчивее по отношению к действию света, чем кожа, дубленая обычными фенольными дубителями.

Общие выводы

1. Изучен метод получения синтетических дубителей, основу которых представляют нафталинсульфокислоты, конденсированные с *p*-диоксидифенилсульфоном при помощи формалина.

2. Дубители этого типа могут быть получены с различной пропорцией сульфона (от 20 до 100% на нафталиновую сульфомассу). В зависимости от количества сульфона изменяются продолжительность конденсации и температура.

3. Дубители этого типа характеризуются замедленным проникновением в голые по сравнению с обычными нафталиновыми и фенольными дубителями. На ряду с этим они отличаются высокой доброкачественностью и хорошим формирующим действием.

4. Дубитель, дающий кожу чисто белого цвета, удалось получить только при количестве сульфона 20% на нафталиновую сульфомассу; дубители с более высоким содержанием сульфона сообщают коже красноватый оттенок, усиливающийся по мере увеличения пропорции сульфона.

5. Как в отношении цвета, так и в отношении физических свойств кожи дубитель с 20% сульфона является вполне удовлетворительным, и увеличение пропорции сульфона практически не оправдывается.

6. Светостойкость кожи, выдубленной сульфоновым дубителем, выше, чем при обычных фенольных дубителях, однако полная светостойкость и в этой марке не достигается. Под действием солнечного света происходит пожелтение кожи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Америк. пат. № 1901536. — 2. Lieb. Ann., 172, 28 (1874). — 3. Zbl., 1927, II, 1945.

Поступило в Редакцию
26 сентября 1938 г.

LA SYNTHÈSE DES TANNINS À PARTIR DES NAPHTALÈNE-SULFOACIDES ET DE LA *P*-DIOXYDIPHÉNYLSULFONE

J. I. Berkman et I. G. Gurdži

On a étudié la méthode de l'obtention des tanneurs synthétiques dont la base est représentée par les naphthalinesulfoacides condensés avec les *p*-dioxydiphénylsulfones à l'aide de la formaline.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ
НА ГИДРИРОВАНИЕ АЛЕКСАНДРИЙСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

Г. М. Мах

Лаборатория гидрирования Углекимического института. Харьков

Гуминовые вещества, входящие в состав угля в преобладающем количестве (75—85%) и содержащие значительный процент кислорода, являются, по существу, тем материалом, от которого зависит, главным образом, поведение самого угля во время гидрирования. Кислород-содержащие гумины должны быть восстановлены, а сера и азот удалены, прежде чем наступит термический распад вещества угля. Лишь после этого остающийся высокомолекулярный продукт с его низким соотношением Н:С может быть разрушен, и водород присоединен к осколкам больших крекированных молекул; из этих гидрированных осколков теперь могут образоваться жидкие углеводороды с малым молекулярным весом и более высоким отношением Н:С. При рассмотрении процесса гидрогенизации твердого топлива немаловажной является также роль зольных составных частей угля. Роль золы сводится к каталитическому влиянию на процесс гидрирования в качестве так наз. „протора“.

В английской литературе² высказывается мысль, что окисно-щелочные составные части золы угля отрицательно влияют на реакцию гидрирования и что эти окислы должны быть нейтрализованы или, по крайней мере, доведены до слабо-кислой реакции. В технике, из практических соображений, применяют мытые угли, чтобы избежать скопления золы в реакционных сосудах.

В патентной литературе содержатся также указания на применение различных минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной) для смачивания углей и нейтрализации золы перед пуском их в гидрогенизационную установку.

Что зола, в общем, обладает каталитическими свойствами, доказано было исследованиями Хлавика,³ который показал, что искусственно изготовленный из крахмала уголь, почти не содержащий золы, с трудом поддавался гидрированию, в то время как добавка железа (Fe_2O_3) или $ZnCl_2$ значительно увеличила выход масла.

В соответствии с наименованием темы, поставленным в заголовке, в нашем случае требовалось: 1) изучить химический характер золы, входящей в состав исходного угля; 2) изучить влияние отдельных компонентов этой золы на процесс гидрирования; 3) изучить влияние кислотных добавок к углю в процессе гидрирования; 4) изучить влияние кислотных добавок на процесс гидрирования в присутствии катализаторов.

При этом имелись в виду следующие катализаторы: трехсернистый молибден, гидроокись железа, пирит чистый, пиритный концентрат.

Изучение влияния кислотных добавок в свете высказанных соображений приобретает сугубо-практическое значение, в связи с открытием нового Харьковского завода по гидрированию бурых углей. Метод предварительного обеззоливания угля и удаление, таким образом, вредных щелочных окислов, пригодный в условиях лабораторий, является явно неприемлемым в условиях заводского производства. Если бы, следовательно, подтвердилась возможность уничтожения вредного действия щелочных окислов посредством добавления кислоты к углю, вопрос эффективного гидрирования был бы значительно упрощен.

Уголь, взятый нами для обработки, был получен из Александрии (Украина, Днепропетровская обл.), из шахты № 2, и после раздробления, высушивания в токе CO_2 при 105° , измельчения и просеивания через сито с отверстиями в 0.3 мм содержал 5.4% влаги и $S = 4.09\%$, или 5.52% на органическую массу, и 16.6% золы.

Определение влаги производилось в вакуум-эксикаторе при 80° . Тот же результат был получен нами при определении гигроскопической влаги по видоизмененному нами методу Маркуссона-Гофмана⁴ (так наз. "кислородный метод"), который предусматривает отгонку воды из угля вместе с ксилолом при температуре кипения этого углеводорода. Определение по этому методу производится путем непосредственного нагревания смеси на газовой горелке или с помощью электрического тока. Многократно повторенные нами опыты показали, что во всех случаях величины этого определения получались явно преувеличенными (10—11%), что, по сравнению с сушкой в вакууме, говорит о наступающем в этих условиях разложении. Видоизменение, внесенное нами, состоит в том, что определение производится не на голом огне, а в масляной бане с мешалкой, причем результаты вполне совпадают с данными нагревания в вакууме (16—20 мм).

В одинаковой мере оказался в нашем случае несостоятельным и рекомендуемый Эрманом и Келлером⁵ улучшенный ими метод Шлепфера, состоящий в отгонке воды с большим количеством ксилола в особо сконструированном приборе. Необходимо поэтому признать сугубо серьезными и существенными указания Стадника,⁶ уделяющего особое внимание определению адсорбционной воды чрезвычайно большое внимание и доказывающего необходимость производить определение влаги в угле в вакуум-эксикаторе при низкой температуре, причем в этих условиях удается даже освободиться от гидратной воды, содержащейся в алюмо-силикатах золы. Наша методика дает, как уже сказано, совпадающие результаты.

Еще более сложным вопросом является определение истинной золы в углях. То, что обычно принято считать золой угля по остатку, получаемому при сжигании угля, не может дать представления об истинном количественном содержании минеральных составных частей угля, так как при сжигании происходит целый ряд химических процессов, изменяющих как природу компонентов золы, так и их количественные соотношения.

Шустер⁷ в своих работах по исследованию влияния минеральных составных частей угля и, в частности, влияния сульфатов на определение золы, учитывая целый ряд факторов, вводит поправку в данные, полученные путем сжигания угля, и дает для исчисления "истинной золы" следующую формулу:

$$\% \text{ ист. золы} = \% \text{ золы} + \% \text{ CO}_2 + \% \text{ FeS}_2 \cdot 0.335 + \% \text{ SO}_3,$$

причем все процентные данные относятся к углю; величина 0.335 составляет разность между пиритной серой, составляющей 0.535% на каждый процент пирита, и потерей серы, составляющей 0.2% на каждый процент пирита при переходе последнего в окисное железо.

Вследствие указанных причин, остаток после прокаливании угля обычно не представляет собою полного веса минеральных составных частей, присутствовавших в исходном угле, а меньше. Бывает, однако, и так, что остаток от прокаливании выше действительной суммы минеральных составных частей, в особенности в тех случаях, когда в угле много органически связанной серы, превращающейся при сжигании в сернистую и серную кислоты, удерживаемые золой в виде солей.⁴

Принимая во внимание все эти обстоятельства, полученный нами при сжигании угля зольный остаток, составляющий 14.1%, не мог быть нами принят за истинное содержание минеральных составных частей угля. Для определения таковых мы воспользовались данными, полученными при экстрагировании угля слабыми кислотами для получения частично обеззоленного угля, понадобившегося нам для дальнейшего исследования. Методика извлечения минеральных составных частей угля кислотами описана ниже, и здесь на ней мы останавливаться не будем.

Извлечено было 11%; оставшийся после извлечения уголь был высушен и сожжен; в нем оказалось 5.6% золы, которая в виду небольшого количества

могла быть без изменения прибавлена к извлеченной золе. Итого, следовательно, содержание золы в угле составляет 16.6%

Истинная зола определялась также по методу К. Майера, состоящему в ряде операций: обработке угля слабой соляной кислотой и извлечении из него растворимых в кислоте минеральных составных частей; в последующем озолении остатка угля (причем полученная зола принимается за силикаты и окись железа, которая могла образоваться из пирита); в определении пирита путем обработки остатка от прокаливания 15% HCl при 80° в пересчете на пирит переходящего при этом в раствор железа. Этот метод также показал содержание минеральных составных частей в 16.53%, что хорошо совпадает с указанными выше данными. Общее количество серы определено по методу Эшка и оказалось равным 4.09% к исходному углю (т. е. 5.52% на органическую массу).

По методу К. Майера количество пирита в угле оказалось равным 2.23%; по методу же Пауля и Парра 3.66%, что, однако, является преувеличенным, так как оно превышает общее количество железа в угле.

Полученная зола при исследовании показала следующий состав:

ТАБЛИЦА 1
Исходный уголь

Состав золы	% к золе	% к углю	% к орг. вещ.
SiO ₂	32.28	4.52	6.11
Al ₂ O ₃	12.84	1.80	2.43
Fe ₂ O ₃	9.93	1.39	1.89
CaO	20.43	2.86	3.87
MgO	3.97	0.56	0.75
Na ₂ O *	0.92	0.13	0.17
P ₂ O ₅	0.06	0.009	0.01
SO ₃	18.61	S = 4.09	S = 5.52

Для получения данных по п. 2** нашего плана, т. е. для изучения влияния отдельных компонентов золы на процесс гидрирования, требовалось сперва обеззолить уголь и затем, вводя отдельные компоненты золы, провести с ними ряд соответствующих опытов.

Полное обеззоливание угля может быть произведено при помощи минеральных кислот при повышенной температуре. Однако подобная обработка, без сомнения, повлияла бы на состав самого угля, который желательно было сохранить без изменения в своей органической части для последующей обработки посредством гидрирования. Поэтому решено было прежде всего вести обработку кислотами при комнатной температуре и, во-вторых, не применять концентрированных кислот.

В литературе имеются некоторые указания относительно методики обеззоливания угля (правда, с конечной целью иного порядка: для нахождения так наз. „истинной золы“ и правильного определения элементарного состава угля). Ссылки на эту литературу сделаны нами выше. Во всяком случае, там речь идет о более или менее концентрированных кислотах. Имеются указания на обеззоливание углей при помощи более слабых кислот и в русской литературе.^{8,9}

Имея в виду, как уже сказано, по возможности не изменять структуры угля, мы не ставили себе целью достигнуть полного обеззоливания и ограни-

* Определена сумма K₂O + Na₂O и пересчитана на Na₂O. Таким образом органическое вещество угля составляет:

$$100\% - (5.4 W + 16.6 A + 4.09 S) = 73.91\%$$

** Элементарный состав угля представляется в следующем виде:

$$\left. \begin{array}{l} C - 65.60\% \\ H + 6.98\% \end{array} \right\} \text{ на горячую массу.}$$

чились удалением наибольшей части минеральных компонентов угля. Оставившись на двух кислотах: соляной и фтористоводородной (для удаления SiO_2), мы проделали предварительно несколько опытов для установления наиболее приемлемой концентрации кислот и разработали следующую методику.

В шюттель-автоклав, емкостью 2 л, загружалось 400 г порошкообразного угля, предварительно смешанного в большой ступке (для равномерного пропитывания) с 3 вес. частями разбавленной (1:3) чистой соляной кислоты, и эта смесь встряхивалась в холодном виде в течение 2 час. После выгрузки из автоклава смесь была отфильтрована на воронке Бюхнера с помощью насоса, а остаток угля после отмывки водою был перенесен в большую свинцовую чашку и здесь, при частом помешивании свинцовым шпателем, подвергался в течение 3 час. действию 2 вес. частей разбавленной (1:9) фтористоводородной кислоты. По истечении этого времени уголь тем же способом промывался на воронке Бюхнера горячей водою и под конец был высушен при 105° в токе азота. Таким образом было заготовлено достаточное количество частично обеззоленного угля для дальнейших опытов. Обработкой кислотами извлечено 11% минеральных составных частей, после чего зольность угля снизилась до 5.6%.

Элементарный состав обработанного кислотами угля оказался: С — 70.38%, Н — 5.24% (на горячую массу).

Влажность этого угля после высушивания = 1.1%.

Состав золы обработанного угля оказался следующим:

ТАБЛИЦА 2

Зольность 5.6%

	‰ к золе	‰ к углю	‰ к орг. вещ.
SiO_2	63.25	3.72	3.87
Al_2O_3	11.23	0.66	0.69
Fe_2O_3	12.60	0.74	0.77
CaO	7.90	0.46	0.48
MgO	0.85	0.045	0.05
Na_2O	—	—	—
P_2O_5	0.08	0.0045	0.005
SO_3	4.10	S сульф. 0.19% S пир. 1.45%	S сульф. 0.20% S пир. 1.53%

ТАБЛИЦА 3

Состав золы

в ‰ к органическому веществу

	В исходн. угле	В обработ. угле	Разность
SiO_2	6.11	3.89	2.22
Al_2O_3	2.43	0.69	1.74
Fe_2O_3	1.89	0.77	1.12
CaO	3.87	0.48	3.39
MgO	0.75	0.05	0.70
Na_2O	0.17	—	0.17
P_2O_5	0.01	0.005	0.005
S	5.52	4.70	0.52

Таким образом, имея два вида угля: исходного и обработанного (т. е. частично обеззоленного) и зная состав минеральной части в каждом из них, мы можем вводить соответствующие количества компонентов золы для изучения влияния таковых на процесс гидрирования угля.

Для наглядности приводим параллельные данные для обоих углей в сводной табл. 3.

Этой разностью, следовательно, определяется количество добавки, подлежащее введению при гидрировании частично обеззоленного угля.

Гидрирование обработанного (частично обеззоленного) бурого угля с добавками минеральных составных частей — компонентов извлеченной золы

Все описанные ниже опыты гидрирования проводились во вращающихся автоклавах типа Бергюса, емкостью в 1.75 и 2.00 л, в зависимости от чего загрузка угля составляла 175 и 200 г.

Меньший автоклав — изготовления наших мастерских, больший — немецкого завода Гофера. При одинаковых внешних габаритах емкость первого автоклава была меньше и, следовательно, тело автоклава (стенки) толще. Это обстоятельство сказалось в виде чрезвычайных затруднений при регулировании температуры во время опыта при помощи реостата: подогрев этого автоклава происходил с большим запозданием, по сравнению с более тонким автоклавом, и наоборот — снижение ампеража для уменьшения температуры не давало своевременного эффекта. В некоторых случаях реакция гидрирования при некоторой критической температуре (в пределах 400—410°) шла в этом автоклаве настолько бурно, температура неудержимо вырастала настолько высоко (на 40—45° выше заданной), а управление температурным режимом было настолько несовершенно, что приходилось переносить опыты в больший автоклав (с более тонкими стенками и более тонкой и гибкой регулировкой температуры), хотя большинство опытов пришлось, по условиям работы, проводить в более толстом автоклаве. В смысле отсутствия полной аналогии тех условий, в которых проводились опыты, можно иметь в виду это обстоятельство. Опыты, проведенные в заграничном автоклаве, имеют в дальнейшем описании знак „Е“.

Необходимо также отметить, что благодаря описанным непредвиденным обстоятельствам (проскок температуры), много опытов было испорчено, запас заготовленного вначале угля оказался недостаточным и под конец пришлось пользоваться углем из другой партии, с несколько повышенной зольностью (но, конечно, того же происхождения, из той же шахты): его $W = 5.6\%$ и $A = 22\% + S = 4\%$. Опыты, проведенные с этим углем, имеют знак „б“. Они иллюстрируют, в частности, влияние свойств угля на выхода продуктов. В этом угле реакция присоединения водорода при „критической“ температуре протекала ровнее и не сопровождалась бурным ростом температуры.

Все опыты проводились при первоначальном давлении водорода 100 атм. Время предварительного подогрева в автоклаве „Е“ составляло 1½ часа, а в толстом автоклаве почти до 2 час. Рабочая температура (400°) поддерживалась в течение 1 часа, с допусками 3—6° в ту и другую стороны.

После замера выделившейся воды продукт гидрирования переводился в круглодонную колбу и подвергался перегонке до 175° для определения количества образовавшегося бензина и удаления его из смеси вместе с отогнанной водой, к которой присчитывалась ранее выделенная вода. Остаток после дистилляцией переводился в аппарат Сокслета для экстрагирования, при помощи бензола, среднего (175—325°) и тяжелого масел (> 325°), образовавшихся во время гидрирования, и для определения нереагирующего остатка. К остатку в колбе после отгона бензина присоединялись бензольные смывки из автоклава. Итак, в гильзе Сокслета после экстрагирования оставался нереагирующий остаток, а в бензольном растворе — среднее и тяжелое масла. Во всех опытах применялась одна и та же методика, состоявшая в том, что в холщевую гильзу, вну-

ТАБЛИЦА 4

Гидрирование бурого угля в автоклавах

Условия: температура 400°, продолжительность — 1 час, предварительный нагрев 1 1/2—2 часа; начальное давление водорода 100 атм. Емкость заграничного автоклава — 2 л и загрузка 200 г угля. Емкость нашего автоклава — 1.75 л и загрузка 175 г угля.
 Продукты реакции: вода, жидкие углеводороды, нереагирующий остаток, газ.

№ опыта	Род угля	Вид добавки	Продукты реакции в % к орг. вещ.							Максимальн. давление в атм.	Остаточн. давление в атм.
			вода	фр. 175	фр. 175—325	фр. > 325	всего жидких углеводородов	нераагир. остаток	газ и потеря		
I											
46/E	Исходн.	—	9.7	6.2	18.2	31.2	55.6	10.0	25.0	265a	78a
3/21	Обраб.	—	12.6	3.6	17.2	30.0	50.8	11.0	25.4	241	72
4/28	"	2.20% SiO ₂	12.2	3.3	9.7	27.6	40.6	22.0	24.8	252	73
5/24	"	3.40% CaO	11.1	2.8	11.6	26.3	40.7	27.6	20.0	252	83
8/27	"	1.120% Fe ₂ O ₃	12.0	4.0	11.3	21.8	37.1	14.0	36.3	250	74
6/25	"	2.860% Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	11.2	3.4	11.6	28.9	40.7	17.7	26.2	238	72
9/28	"	1.120% Fe ₂ O ₃ + 0.50% S	11.6	3.6	9.8	25.8	39.2	18.0	31.2	235	67
10/40	"	CaCO ₃ (соотв. CaO)	9.2	4.6	12.0	22.7	39.3	19.7	31.8	237	71
7/26	"	MgO + Na ₂ O	10.4	2.8	9.6	22.1	34.5	25.8	29.3	248	80
11/42	"	Все минер. части	10.1	5.2	13.5	23.6	42.3	18.0	29.3	228	71
II											
46/E	Исходн.	—	9.7	6.2	18.1	31.2	55.6	10.0	25	265	78
31	"	20% HCl	8.2	3.2	8.5	22.7	34.4	13.8	43.6	262	90
33	"	10% HCl	9.2	3.9	9.5	23.0	36.4	27.7	26.6	252	93
32	"	20% H ₂ SO ₄	5.7	3.9	9.0	20.5	33.4	12.7	48.2	240	78
41	"	10% H ₂ SO ₄	6.7	3.9	17.5	10.0	31.4	14.4	47.4	232	83
44	"	10% CH ₃ CO ₂ H	10.3	4.7	12.0	22.3	39.9	17.7	33.0	248	72
54/E	"	50% Fe(OH) ₃	12.4	6.0	17.0	42.2	65.3	1.3	21.1	243	68
55/E	"	1/20% MoS ₃	12.8	5.9	19.5	37.9	63.3	4.5	19.3	252	79
37	"	1/20% MoS ₃ + 20% HCl	3.0	5.0	13.4	26.8	45.2	18.4	33.4	228	79
43	"	50% Fe(OH) ₃ + 10% HCl	8.3	5.0	13.0	26.0	44.8	14.0	34.0	233	79
III											
596	Исходн.	50% FeS ₂	10.8	4.9	12.7	34.5	52.1	11.5	25.3	260	79
45	"	50% FeS ₂ + 10% HCl	10.0	4.3	10.6	17.6	32.7	19.5	38.0	247	86
606	Исходн./б	50% Пир. конц.	9.4	4.3	16.2	30.0	51.2	11.0	28.4	253	76
IV											
576	Исходн./б	—	11.8	4.8	10.4	26.6	41.8	23.3	23.3	260	81
486	"	—	5.9	5.9	9.9	23.6	39.4	21.2	33.0	234	83
586	"	10% HCl	4.3	5.0	7.6	16.7	29.3	35.1	31.3	251	95
496	"	1/20% MoS ₃	10.8	7.3	11.1	31.0	49.4	18.5	20.0	202	74
566	"	50% Fe(OH) ₃	12.2	6.0	16.2	32.7	54.9	4.6	28.1	245	70
636	Исходн.	10% HCl	8.9	3.7	9.7	23.8	37.2	39.5	14.4	265	92

три которой помещалась такая же цилиндрическая гильза из фильтровальной бумаги, после высушивания при 105° и определения их веса, загружался из колбы остаток после отгона бензина; этот остаток экстрагировался горячим бензолом (при 80°) в течение 4 рабочих дней, причем каждый день экстракт сливался и заменялся свежим бензолом. Соединенные вытяжки переносились во взвешенную колбу Вюрца, путем дистилляции освобождались от бензола, и при дальнейшей перегонке собиралась фракция $175-325^{\circ}$ (среднее масло), а остаток в колбе принимался за тяжелое масло ($>325^{\circ}$). Остаток в гильзе высушивался при 105° и взвешивался. Если во время опыта вводился катализатор, вес его учитывался при взвешивании гильзы с остатком. Таким образом остаток в гильзе состоял: из нереагирующего органического остатка, из золы угля и из катализатора (если он вводился). В балансе выходов все это учитывалось. Из общего количества полученной после гидрирования воды вычитывалась гигроскопическая вода угля; учету подлежала только реакционная вода.

Для суждения о степени эффективности гидрирования представлялось важным иметь данные: 1) о количестве реакционной воды, 2) об общем количестве жидких углеводородов и фракциях до 175 , $175-325$ и $>325^{\circ}$ порознь, 3) о количестве нереагирующего остатка, 4) о потере в виде газа. В этом разрезе и сообщаются данные в табл. 4. Рассмотрение этих данных мы начнем с углей, предварительно обработанных кислотами, т. е. частично обеззоленных. Для сравнения с необработанным исходным углем помещаем в первую строку опыт № 46/Е. Сравнивая результаты опытов 46/Е (необраб. уголь) и 3/21 (обраб. уголь), мы приходим к заключению, что удаление значительной доли золы (65%) из этого угля не только не улучшило результатов гидрирования, но в некоторой степени ухудшило таковые: увеличился процент балластной воды, уменьшилось на 5% общее количество углеводородов. Если даже внести некоторый корректив, принимая во внимание, что оба опыта проведены в разных автоклавах, то в лучшем случае можно будет признать результаты одинаковыми и заключить, что сумма удаленных компонентов золы не улучшила результатов гидрирования.

Переходя к дальнейшим опытам, т. е. изучая влияние каждого из компонентов золы порознь, мы можем установить:

- В оп. 4/23, добавка SiO_2 ухудшает результаты по сравнению с обеззоленным углем (оп. 3/21): уменьшается почти на половину количество среднего масла, частично и тяжелого, и увеличивается вдвое нереагирующий остаток. Таким образом SiO_2 в этом случае следует признать отрицательным катализатором.
- В оп. 8/27 добавка Fe_2O_3 , хотя и уменьшило количество нереагирующего остатка на $1/3$ по сравнению с CaO и на $1/2$ по сравнению с SiO_2 , но, в общем, не произвела положительного эффекта, так как при этом увеличивается потеря в виде газа и уменьшается общее количество жидких углеводородов.
- В оп. 6/25 наблюдаем более благоприятное влияние совместного присутствия $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ в смысле увеличения процента тяжелого масла и значительного уменьшения газообразования, но в общем количество жидких углеводородов не достигает такового в оп. 3/21 с обработанным углем, без добавок;
- В оп. № 9/28, в который введена, помимо того же железа еще и сера ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$) (по разности), мы не наблюдаем никакого улучшения процесса не только по сравнению с предыдущим опытом, но даже некоторое ухудшение в смысле увеличения газообразования. Этот опыт имел чисто симптоматическое значение, так как сера в угле не находится в виде элементарного тела.
- В оп. 10/40 CaO был заменен CaCO_3 (по расчету), в предположении, что в исходном угле могла быть эта форма Ca и, возможно, других элементов и, чтобы проверить влияние углекислого соединения, мы можем лишь установить, что при этом уменьшается количество нереагирующего остатка, но увеличивается газообразование, количество же жидких углеводородов почти не уменьшается.
- В оп. 7/26, в который введены $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O}$, мы замечаем уменьшение количества жидких углеводородов, увеличение нереагирующего остатка и газа; таким образом каталитические свойства этой добавки явно отрицательны.
- В оп. 11/42, куда был введен весь комплекс минеральной разности, мы можем установить улучшение результатов в смысле некоторого увеличения жидких углеводородов по сравнению со всеми предыдущими опытами, но в то же время по сравнению с обеззоленным углем (оп. 3/21), результаты определенно хуже (жидких углеводородов меньше на 8.5% , нереагирующего остатка и газа на 11% больше).

Переходим к рассмотрению результатов гидрирования исходного необработанного угля с тремя видами добавок: 1) кислоты, 2) катализаторы, 3) кислоты и катализаторы.

В первой строке табл. 4 для наглядности вновь помещаем результаты гидрирования исходного угля в оп. 46 (Е) (см. состав газа № 46, II раздел).

- О п. 31. Добавка: 2% HCl (30%-й). Результаты: резкое уменьшение количества жидких углеводородов (с 55 до 34%) и увеличение газообразования на 18%. Следовательно, результат явно неблагоприятный.
- О п. 33. Добавка 1% HCl (30%-й). Результаты: хотя, по сравнению с предыдущим, и уменьшается газообразование на 17%, зато увеличивается нереагирующий остаток на 14%. Количество жидких углеводородов несколько выше. Однако, в общем, результат неудовлетворителен.
- О п. 32. Добавка 2% H_2SO_4 (95%-й). Результаты: уменьшение жидких углеводородов до 33%, увеличение газообразования с 25 до 48%. Результаты хуже, чем с HCl . Сравнивая состав газа в опытах 46 и 32, мы видим в последнем случае уменьшение процента H_2 и увеличение процента метановых углеводородов, что свидетельствует о наступившем расщеплении крупных углеводородных молекул.
- Оп. 41. Добавка 1% H_2SO_4 (95%-й). Результаты: увеличение среднего масла, приближающееся к оп. 46, однако, во всем остальном приближение к результатам предыдущего опыта. Количество жидких углеводородов еще более недостаточно: около 31%.
- О п. 44. Добавка 1% уксусной кислоты (100%-й). Результаты: жидких углеводородов 40% (= увеличение на 7—9% против предыдущих) и газообразование 33% (уменьшение против предыдущих, кроме оп. 33, на 10—15%). В общем результаты лучше, чем без кислот.

Итак, на основании опытов, проделанных с кислотными добавками, можно прийти к выводу, что ни минеральные кислоты, ни уксусная кислота ни в какой мере не улучшают результатов гидрирования угля, бывшего в нашем распоряжении; количество нереагирующего остатка не только не уменьшается, но даже увеличивается, количество жидких углеводородов значительно уменьшается (на 11—24%).

Изучение влияния катализаторов

- О п. 54/Е. Добавка 5% $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
Результаты: увеличение количества жидких углеводородов на 10% по сравнению с оп. 46, уменьшение нереагирующего остатка на 8.7% (все это в абсолютном отношении). Таким образом результаты следует признать весьма благоприятными. Здесь в составе газа (№ 54), по сравнению с газами других опытов с исходным углем, мы замечаем резкое уменьшение метановых углеводородов, увеличение чистого H_2 и, в общем, приближение к составу газа № 46 (для исходного угля).
- О п. 55/Е. Добавка: 0.5% MoS_3 .
Результаты: увеличение жидких углеводородов на 8%; уменьшение газообразования на 6%; уменьшение нереагирующего остатка на 5.5% (в абсолютном выражении). Результаты весьма благоприятны, сходны с оп. 54/Е. Однако MoS_3 приводит к большому расщеплению, что видно по увеличению метановых углеводородов, уменьшению углеродного числа в газе № 55.

Изучение влияния катализаторов вместе с кислотными добавками

- О п. 37. Добавка: 0.5% $\text{MoS}_3 + 2\% \text{HCl}$.
Результаты: резкое уменьшение жидких углеводородов по сравнению с № 55: с 63 до 45%; увеличение нереагирующего остатка: с 4 до 18%, увеличение газообразования: с 19 до 33%. Результаты явно неудовлетворительны и даже не приближаются к оп. 46, где гидрировался исходный уголь. В газе обращают на себя внимание увеличение количества O_2 и CO и уменьшение содержания H_2 .
- О п. 43. Добавка 5% $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1\% \text{HCl}$.
По сравнению с оп. 54, с одним $\text{Fe}(\text{OH})_3$: уменьшение жидких углеводородов с 65 до 44%, увеличение нереагирующего остатка с 1.3 до 14%; увеличение газообразования с 21 до 34%.
Результаты весьма неудовлетворительны и даже не приближаются к оп. 46.

Дальнейшие опыты были проведены, по указанным выше причинам, с новым углем "б". Среди этих опытов имеется один — 59, проведенный с катализатором FeS_2 , результаты которого мы не можем без оговорок сравнивать с результатами другого опыта 45, проведенного со старым углем $+\text{FeS}_2 + \text{HCl}$. Однако для полноты картины, представленной выше, о влиянии кислотных добавок в присутствии катализаторов эти данные являются характерными.

Оп. 59^б. Добавка: 50% FeS_2 .

По сравнению с исходным углем (оп. 57^б), наблюдаем увеличение количества жидких углеводородов с 42 до 52% и уменьшение нереагирующего остатка с 23 до 11%.

Оп. 45. Добавка: 50% $\text{FeS}_2 + 10\% \text{HCl}$.

Результаты: снижение выхода жидких углеводородов с 52 до 40%, увеличение нереагирующего остатка с 11 до 19% и газообразования с 25 до 38%. Ухудшение результатов, аналогичное всем предыдущим.

Оп. 60^б. Добавка: 50% пиритного концентрата.

Результаты (по сравнению с тем же оп. 57^б): увеличение количества жидких углеводородов с 41,8, до 51% и уменьшение нереагирующего остатка с 23 до 11%. В среднем результаты несколько хуже, чем с чистым пиритом, но в общем благоприятны.

Нам остается еще проиллюстрировать на нескольких опытах влияние двух факторов на результаты гидрирования: влияние природы угля и влияние автоклава, т. е. материала, из которого он сделан.

Выше уже указывалось, что один из автоклавов, в котором мы работали, был более тонок, более вместителен (2 л) и был изготовлен за границей; другой был более толст, вместимостью в 1.75 л и изготовлен у нас.

Влияние этих факторов видно по результатам гидрирования одного и того же исходного угля "б":

Оп. 57^б (2 л автокл.) и оп. 48^б (1.75 л автокл.)

В первом случае — на 2.5% больше жидких углеводородов и на 10% меньше газа.

Оп. 63^б (2 л авт.) и оп. 58^б (1.75 л авт.).

Гидрировался исходный уголь "б" с 10% HCl . В первом случае 37% жидких углеводородов, а во втором — 29% и соответственно, газа: 14 и 31%. Характеристика первого фактора (свойство исходного сырья) дана в двух опытах:

Оп. 49^б (новый уголь "б", по сравнению со старым углем в оп. 55/Е (там и здесь присутствует 0.5% MoS_3 : жидких углеводородов на 14% меньше и на столько же больше нереагирующего остатка.

Оп. 57^б с $(\text{FeOH})_3$ и новым углем по сравнению с оп. 54: жидких углеводородов на 11% меньше, нереагирующего остатка и газа на 10% больше.

ТАБЛИЦА 5

Состав газов в %

Газы	Оп. 5/24	Оп. 6/25	Оп. 11/42	Оп. 46	Оп. 54	Оп. 55	Оп. 37	Оп. 32
CO_2	9.2	10.5	9.8	6.0	6.2	5.9	8.8	9.6
C_mH_n	0.2	0.3	0.4	0.2	0.1	0.1	0.3	0.5
O_2	0.5	0.4	0.4	1.0	0.3	0.4	1.7	0.4
CO	0.1	0.3	0.8	0.2	0.1	0.3	1.9	0.3
H_2	72.4	64.6	63.5	76.0	79.7	74.2	62.7	67.5
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	13.0	18.0	20.4	9.8	8.6	13.3	13.9	15.5
N_2	4.6	5.9	4.7	6.8	5.0	5.8	10.7	6.2
$\text{K} =$	1.45	1.48	1.47	1.44	1.40	1.25	1.54	1.60

Примечание. $\text{K} =$ углеродное число.

Выводы

1. Гидрирование обеззолненного александрийского бурого угля дает худшие результаты, чем гидрирование зольного угля: уменьшается общее количество жидких углеводородов, увеличивается количество балластной воды.

2. Выделенные из бурого угля минеральные компоненты золы: SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , будучи введены порознь в обеззолненный уголь, не дали благоприятного эффекта при гидрировании: во всех случаях результаты получились хуже, чем с обеззолненным углем, и еще хуже, чем с исходным углем. Каталитическое влияние этих добавок было явно отрицательным, за исключением $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, которые оказали частичный, но при том все же недостаточный эффект.

3. При введении в обеззолненный уголь всей суммы выделенных минеральных частей, результаты несколько улучшились, но все же не достигли уровня гидрирования исходного необеззолненного угля. Исходя из этого факта, можно высказать два следующих соображения:

а) повидимому, выделенные из угля при помощи кислоты минеральные компоненты золы не вполне равноценны и идентичны с веществами, присутствовавшими в самом исходном угле;

б) при том виде анализа, который был сделан в нашем случае, повидимому, ускользают соединения, могущие, хотя бы и в ничтожных количествах, оказать положительный каталитический эффект.

4. Таким образом удаление золы из угля следует считать в данном случае нецелесообразным, если оставить в стороне вопрос об обременительном загрязнении ею реакционных камер.

5. Добавки кислот, нами примененных: HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , в количестве 1—2%, предназначенные, согласно иностранным патентным данным, для уничтожения отрицательного каталитического влияния щелочных составных частей золы, не только не оказались в нашем случае полезными, но безусловно вредными: при этом увеличилось количество нереагирующего остатка и уменьшилось количество жидких углеводородов.

6. Из испытанных нами катализаторов ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, MoS_3 , FeS_2 , (спиритный концентрат) наиболее эффективными оказались первые два, из которых более предпочтителен первый, как более дешевый и доступный. Примененные катализаторы явственно улучшают ход процесса.

7. Однако действие этих катализаторов в присутствии кислот сводится к нулю. Следовательно, и в этом случае кислотные добавки не только нежелательны, но просто вредны.

Рассматривая полученные данные в свете имеющихся зарубежных сведений о благоприятном действии кислот на гидрирование углей (что в нашем случае не подтвердилось), мы не считаем, однако, излишним продолжить исследование вопроса о влиянии еще менее значительных добавок кислот, что, по всей вероятности, носило бы скорее каталитический характер и меньше было бы связано с нейтрализацией щелочных соединений золы.

В проведении настоящей работы принимали участие сотрудники института г. Е. Е. Хотинская, Р. С. Мильнер и А. И. Рувинская.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer F. Brennst.-Chem. 15, 266 (1934). — 2. Fuel, 000 (1933). — 3. Chlawick Brennst.-Chem., 10, 201 (1929). — 4. Erdmann u. Dolch. Chemie d. Braunkohle, 94. — 5. Erdmann u. Keller. Chemie d. Braunkohle, 94. — 6. Г. Л. Стадников. Химия угля (1932). ГНТИ. — 7. Schuster. Brennst.-Chem., 11, 237 (1930). — 8. Н. М. Караваев и И. Б. Раппопорт. Изв. Всес. теплотехн. инст., № 9 (1927). — 9. Изв. Всес. Теплотехн. инст., № 25 (1929).

Поступило в Редакцию
14 ноября 1938 г.

STUDY OF THE EFFECT OF MINERAL AND ORGANIC ACIDS UPON
THE HYDROGENATION OF UKRAINIAN LIGNITES*G. M. Makh*

The hydrogenation of Ukrainian lignites delivered of ash, gives the worse result than that of ashen lignite: the amount of liquid hydrocarbons is reduced, the amount of the ballast water increased. The mineral components of the ash, separated from the lignite and then introduced into the delivered coal, as well apart as together, give a worse result not only in comparison with the primary coal, but even with delivered one. Only $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ forms an exception: in their presence the result is somewhat improved. Evidently, the ash components extracted from the lignite by the acids, are not equivalent and identical with the substances of the primary coal. On the other hand, it can be adopted that these acids remove from the coal simultaneously also those compounds which escape the field of vision in the usual analysis of ash, but which may have a positive catalytic effect on the hydrogenation process. Additions, as they are recommended by patents, of acids to the coal for the neutralization of the alkaline ash constituents, produce an apparently harmful effect on the process.

The use of catalysts considerably increases the yields of the liquid hydrocarbons, however, likewise in the absence of acids.

ОТДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ ОТ МЕДИ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ БЕЗ ЦИАНИДА КАЛИЯ

Б. Г. Тидеман и Б. В. Озимов

Ленинградский химико-технологический институт молочной промышленности

В качественном анализе для отделения меди от кадмия обычно пользуются различной степенью диссоциации их комплексных цианистых анионов. Более диссоциированные анионы кадмия дают возможность выделить его сероводородом в виде сульфида, в то время как ионы меди остаются в растворе. Однако этот метод в виду ядовитости цианистых соединений, применим лишь при наличии хорошей тяги. В противном случае обычно пользуются тиосульфатным методом, как это имеет место в „бессероводородных“ методах Равича,¹ Вортмана и др. Помимо этих методов можно отделить медь от кадмия путем вытеснения меди металлами. К таким металлам относятся цинк, алюминий и др. За последнее время алюминий применяется в некоторых количественных определениях, как, например, определение меди в стали по способу Цинберга.² Отделение меди от кадмия действием алюминия положено в основу нашей работы.

Экспериментальная часть

Восстановление меди алюминием производилось в серно-кислом растворе при нагревании. Для выяснения оптимальных условий выделения меди было поставлено три опыта.

1. В шесть стаканов наливали по 20 мл 0.1 н. раствора CuSO_4 . В каждый стакан наливали последовательно от 1 до 6 мл H_2SO_4 $d=1.84$ и помещали по 0.2 г алюминия (кусочек металла). Время отсчитывалось до первого появления меди. Как видно из рис. 1, наиболее быстрое появление металлической меди наблюдалось при 3 мл H_2SO_4 .

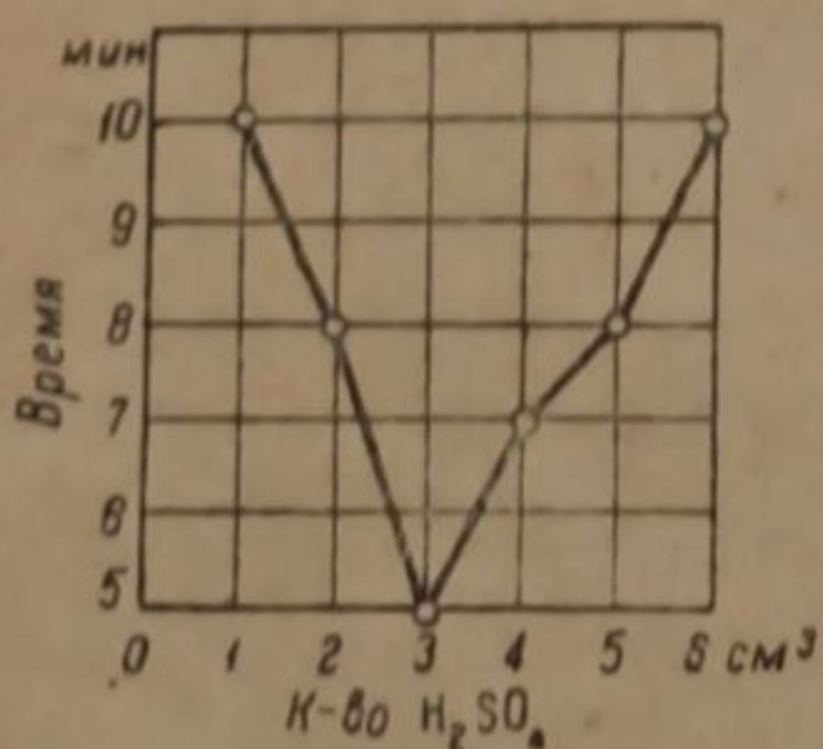


Рис. 1.

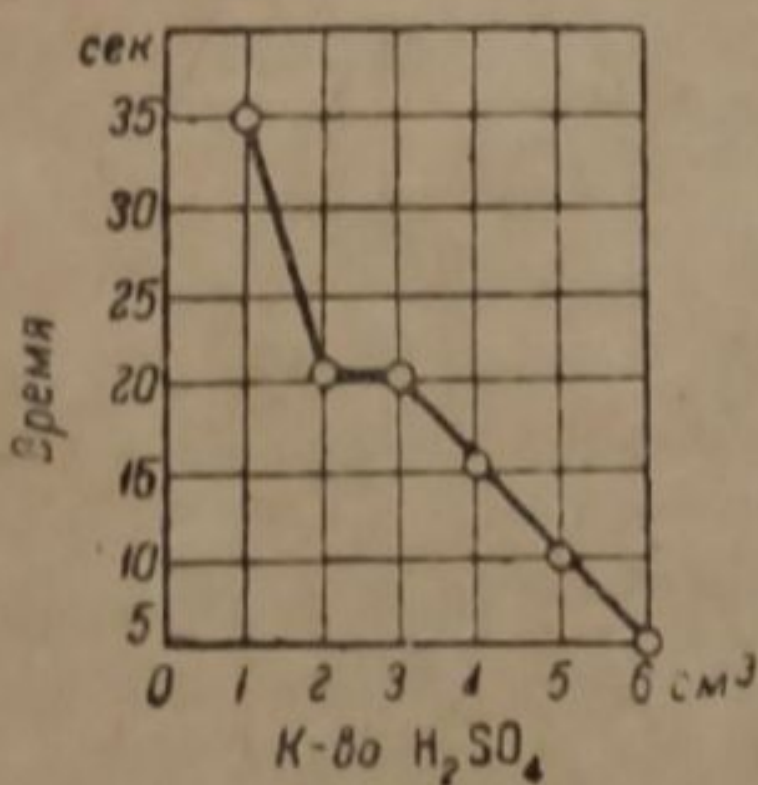


Рис. 2.

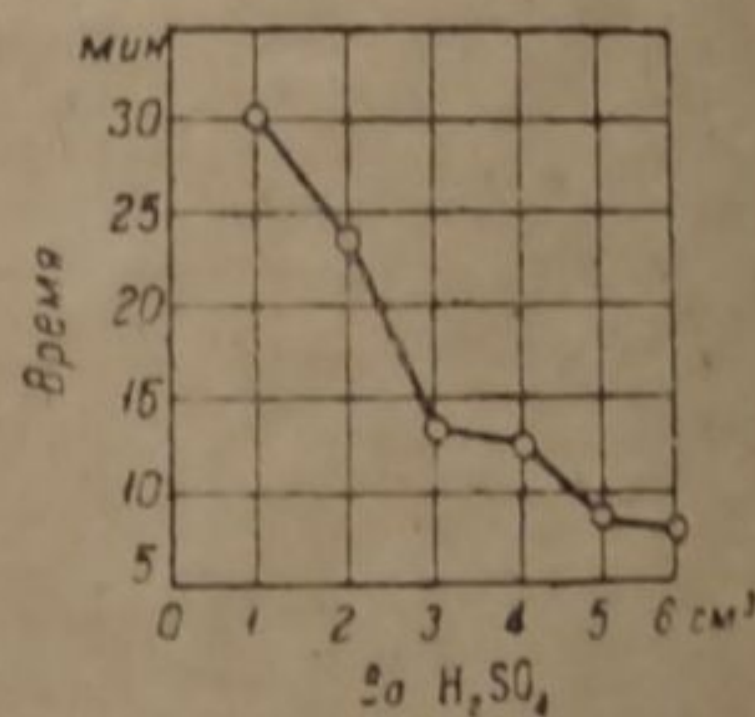


Рис. 3.

2. Тот же опыт производили при нагревании. Результаты этого опыта отражены на рис. 2.

3. Рис. 3 отражает результаты того же опыта, но проведенного до полного удаления меди. Из результатов второго и третьего опытов можно сделать вывод, что скорость выделения меди из раствора зависит от концентрации кислоты и от температуры.

Для определения осаждаемости кадмия алюминием были поставлены следующие опыты. В стакан помещали 100 мл 0.05 н. раствора CuSO_4 , 100 мл 0.05 н. раствора CdCl_2 , 8 мл H_2SO_4 $d=1.82$ и 0.5 г алюминия. Вся смесь нагревалась до полного выделения меди (проба аммиаком). Медь удалялась фильтрованием, а оставшийся в растворе кадмий осаждался сероводородом. Сернистый кадмий определялся количественно весовым методом по Тредвелу. Результаты определений даны в табл. 1.

Как видно из результатов анализа, кадмий не полностью остается в растворе, а часть его осаждается вместе с медью. Остающееся количество кадмия достаточно для того, чтобы этим методом можно было пользоваться в качественном анализе.

В качественном анализе отделение меди от кадмия производится обычно после осаждения висмута аммиаком.

Раствор нейтрализуют H_2SO_4 , а затем прибавляют на 100 мл раствора 4 мл H_2SO_4 $d=1.82$ и вытесняют медь алюминием при нагревании. Фильтруют:

Осадок — Си

Раствор
 Cd^{2+} и Al^{3+}
пропускают H_2S
↓
осадок — CdS .

Цвет осадка может быть от желтого до оранжевого, что по Тредвелу³ и Фолениусу⁴ объясняется условиями осаждения.

Выводы

1. В качественном анализе предложен новый метод отделения меди от кадмия без применения цианида калия, путем вытеснения меди алюминием в кислой среде, причем этот метод может быть применен при работах студентов по качественному анализу.

2. При этом методе часть кадмия (около 40%) осаждается вместе с медью, но остающееся количество достаточно для определения Cd в обычном ходе качественного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Равич. Ж. Р. Ф.-Х. О., 30, 761 (1898). — 2. П. И. Соколовский. Практ. руководство для химич. лаборатор. мет. заводов. — 3. Ф. Тредвел. Курс аналитич. химии, т. II. Вес. анализ. — 4. Follenius. Z. anal. Ch., 13, 428 (1874).

Поступило в Редакцию
10 июня 1938 г.

SÉPARATION DU CADMIUM D'AVEC LE CUIVRE SANS LE CYANURE DE POTASSIUM

B. H. Tiedemann et B. V. Ozimov

1. Il est possible de séparer le cuivre de cadmium sans faire intervenir la cyanure de potassium, notamment en remplaçant le cuivre par l'aluminium dans un milieu acide.

2. Une certaine partie de cadmium (environ 40%) se précipite avec le cuivre, mais ce qui reste suffit pour constater sa présence d'après les méthodes ordinaires d'analyse qualitative.

О КАЧЕСТВЕННОЙ РЕАКЦИИ НА КИСЛОРОД В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

И. Ф. Иваней

Разработкой качественной реакции на кислород в органических соединениях, как и способами количественного определения кислорода, занимались многие исследователи^{1, 2, 3}, но не одна из предложенных реакций не оказалась универсальной, точной и простой. Поэтому этими методами открытия и определения кислорода почти не пользуются.^{4, 5}

Несмотря на то, что определение кислорода (количественно и качественно) по разности полностью удовлетворяет практику, как показала история развития органической химии, разработка прямого простого способа количественного определения и тем более качественного открытия кислорода, поскольку открытие по разности связано с предложением, а отсюда и практическими неудобствами, представляет теоретический и практический интерес.

Исходя из вышеизложенных соображений, мы решили тоже заняться исследованием этого вопроса и в работе исходили из следующих предположений. Всякое органическое вещество (не газообразное) при нагревании с углем должно, если не полностью, то частично распадаться на простейшие соединения. Разложению должен способствовать водород, если вести нагревание смеси в его атмосфере. При содержании кислорода в анализируемом веществе, последнее, разлагаясь на простейшие вещества, должно выделять и кислородные соединения углерода и водорода: двуокись, окись углерода и воду.

По выделению этих соединений и можно заключить о содержании кислорода в данном веществе.

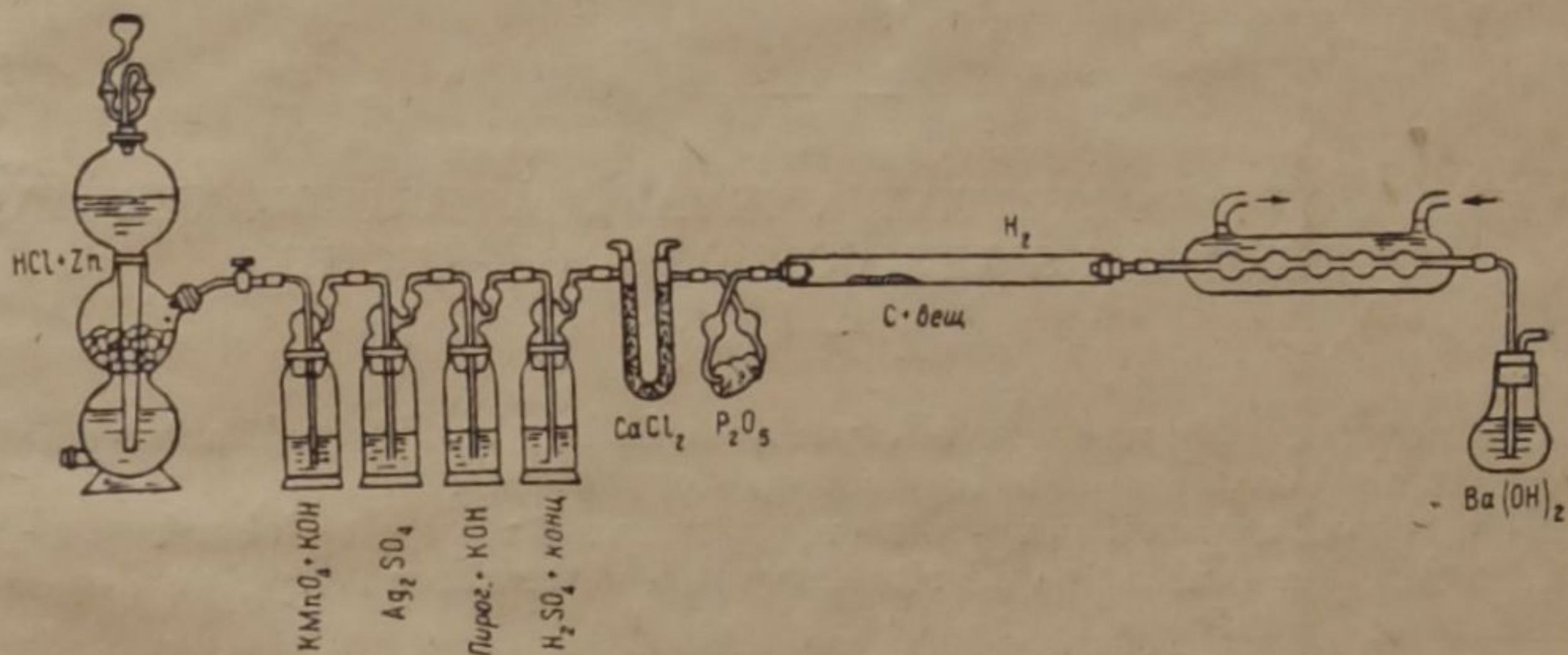
Таким образом разработка качественной реакции сводилась к конструкции аппарата, проверке приемов, очистке угля и водорода, удалению воздуха и влаги из той части аппарата, где должно проводиться разложение вещества, а также приемов открытия кислородных соединений углерода и воды; и основное — проверить верность предположений и универсальность и точность данной реакции на разнообразных органических веществах, содержащих и не содержащих кислород.

После целого ряда попыток в разработке методики проведения качественной реакции и конструкции аппарата мы остановились на следующем. Разложение органического вещества производили с помощью угля, с которым оно смешивалось и прокаливалось в трубке. Уголь брали порошкообразный Kahlbaum. Для удаления кислорода его до смешивания прокаливали в тигле, после чего охлаждали в атмосфере водорода в эксикаторе с фосфорным ангидридом.* Здесь же высушивалось растертое в порошок органическое вещество. Для приготовления смеси угля брали в 2—3 раза больше, что должно было до некоторой степени препятствовать улетучиванию вещества и способствовать его разложению на простейшие продукты.

* Как показали опыты, эту операцию можно опускать. При смешивании сразу после прокалывания угля с веществом уголь не успевает адсорбировать кислород из воздуха.

Нагревание смеси проводилось в атмосфере водорода, который очищался и высушивался. Этим же водородом удаляли воздух и влагу из аппарата и из смеси угля с веществом в трубке.

Аппарат, которым мы пользовались, представлен на рисунке. Он состоит из аппарата Киппа с цинком и соляной кислотой для получения водорода, четырех промывалок Дрекслея для очищения водорода (первая — с раствором перманганата и щелочи, вторая — с раствором сернокислого серебра, третья — с раствором пирогаллола и щелочи и четвертая — с концентрированной серной кислотой), U-образной трубки с хлористым кальцием и аппарата с фосфорным ангидридом для сушки водорода, тугоплавкой стеклянной трубки, в которой нагревается смесь угля с органическим веществом, холодильника Шиффа для охлаждения части улетучивающихся негазообразных органических веществ, U-образной трубки с хлористым кальцием (на рисунке отсутствует), колбочки с раствором едкого бария для открытия двуокси углерода.



Об образовании воды судили по покрытию трубки каплями и по увеличению веса хлоркальциевой трубки, которая включалась после холодильника Шиффа.*

Для проверки универсальности реакции открывали кислород в следующих органических веществах, содержащих его в разных формах: глюкоза, крахмал, клетчатка, обыкновенный сахар, альбумин, стеариновая кислота, глицерин, пирогаллол, камфора, воск, сало, мочевины.

Во всех случаях ответы на кислород были положительные.

При опытах с одним углем получали отрицательные ответы. Также отрицательные ответы на кислород были при опытах с веществами, не содержащими его (парафин, дифениламин, фенилгидразин). Небольшие количества воды при некоторых опытах выделялись, что объясняется неполным удалением ее из веществ и аппарата. Поскольку решающим для ответа надо считать выделение углекислого газа, потому что он выделяется при разложении всех кислородосодержащих веществ, и определять его проще и точнее, выделяющаяся вода не может привести к ошибочному ответу.

Описанная установка для открытия кислорода до некоторой степени является громоздкой, но, собрав ее раз, можно проводить много опытов, меняя тугоплавкую трубку или лодочку со смесью.

Заменяв стеклянную трубку кварцевой, медной или железной, можно этим способом кислород открывать и в соединениях неорганических, увеличивая соответственно температуру нагревания.

* В реакции на окись углерода нет надобности потому, что при тех опытах, где она выделялась, выделяется и двуокись углерода.

Выводы

1. Предлагается новый вариант качественной реакции на кислород в органических соединениях.
2. Разработан аппарат для проведения качественной реакции.
3. Описанная качественная реакция на кислород органических соединений (негазообразных) является универсальной и точной.
4. Указывается на возможность использовать этот способ и для открытия кислорода в неорганических соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Strebinger. Z. anal. Ch., **58**, 97 (1919). — 2. Ter-Meulen. Rec., **41**, 509 (1922). — 3. Glockler, Roberts. J. Am. Soc., **50**, 828 (1928). — 4. Г. Тер-Мейлен и И. Геслинг. Новые методы органического химического анализа (1931). — 5. Ганс Мейер. Анализ и определение строения органических соединений (1935).

Поступило в Редакцию
7 июня 1938 г.

UNE RÉACTION QUALITATIVE SERVANT À DÉTERMINER L'OXYGÈNE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES

I. F. Ivaneij

1. L'auteur propose une nouvelle variante de la réaction qualitative employée pour déterminer l'oxygène dans les composés organiques.
2. Un nouvel appareil pour cette réaction qualitative est élaboré.
3. La réaction qualitative décrite servant à déterminer l'oxygène des composés organiques est universelle et exacte.
4. On trouve possible de se servir de la même méthode pour découvrir l'oxygène dans les composés minéraux.

Редактор *О. Е. Зялинцев*

Техн. редактор *Р. С. Волков*

АНИ № 1089. Тираж 3.100. Сдано в набор 7/II—1939 г. Подписано к печати 9/V—1939 г.
Формат бумаги 70 × 105. Уч.-авт. л. 15.45. Печ. л. 10 + 3 вклейки. Печ. зн. в печ. л. 66 576.
Заказ № 138. Леноблгорлит № 2403.

Типо-литография Издательства Академии Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, 12.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строки</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
352	11 снизу	$(\text{NH}_4)\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
352	7 снизу	$(\text{NH}_4)\text{S}_2\text{O}_8$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
469	22 сверху	Си	Су
469	9 снизу	D'AVECLE	D'AVEC LE
На вклейке к стр. 368	Рис. 2	фотостери- тового	форстери- тового

Журнал прикладной химии, т. XII, вып. 3.