

08  
5094

# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ЛЕСНОЕ  
ТЕХНИЧЕСКОЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

1936

9



# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
ОРГАН ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ

ГОД ИЗДАНИЯ V

РЕДАКЦИЯ: МОСКВА, Рыбный, 3, тел. 1-28-41

ГОД ИЗДАНИЯ V

№ 9 (45)

СЕНТЯБРЬ

1936

## СОДЕРЖАНИЕ

В. Г. Нестеров—Шире развернуть стахановское движение—1. М. Филиппов—Научно-исследовательская помощь стахановцам—4.

### Научно-технический отдел

Проф. Н. И. Никитин, М. А. Авидон и И. М. Орлова.—К вопросу о соотношениях между гемицеллюлозами и лигнином—7. М. А. Грехнев — Определение упругости паров изоборнеола—11. Б. П. Ершов и В. Л. Придорогин—Получение ацетона из водных растворов уксусной кислоты—12. С. Авербух и К. Жигач — К вопросу о физико-химических свойствах сульфитных щелоков и лигносульфоновых кислот—14. М. Ф. Петров — Некоторые данные о комплексном использовании манчжурского кедра—17.

### Техническая информация

В. В. Ковалев—О производстве пихтового клея—20. В. Д. Угрюмов—Определение серной и уксусной кислот при их совместном присутствии—20.

### Переводы и рефераты

Л. Д.—Методы определения сахаров и их применение для анализа сульфитных щелоков и других подобных сахаросодержащих растворов—21. П. О.—К познанию лигнина—25. П. О.—Образование ванилина из сульфитного щелока—25. Р. Л.—Новейшие пути облагораживания древесины—26. Р. Л.—Облагороженная древесина германского бука—26. Е. К.—Влияние проламинов на образование растворителей при ацетобутиловом брожении.

### Справочный отдел

Публикация о поступлении заявок на авторские свидетельства—28. Публикация о выдаче авторских свидетельств на изобретения—29.



## Шире развернуть стахановское движение

В. Г. Нестеров

Стахановское движение в лесохимической промышленности началось только в октябре 1935 г. В ноябре 1935 г. стахановцев по заводам лесохимической промышленности было только 8% от всего количества рабочих.

Табл. 1 характеризует фактический рост численного количества стахановцев и показывает, что ряды стахановцев из месяца в месяц пополнялись все новыми и новыми рабочими.

Из этой же таблицы видно, что количественный рост стахановцев в лесохимической промышленности идет очень медленно и недостаточно.

Не на всех заводах лесохимической промышленности рост стахановцев был одинаков. Если на заводе «Метил», из общего количества 260 рабочих, стахановцев на 1 июля 1936 г. было 193, или 74,2%, то на таком крупнейшем заводе, как

Ашинский, из 1 001 рабочих, стахановцев было только 260, или 26%. Если на Краснобаковском заводе стахановцев на 1 июля было 67% общего количества рабочих, то на Ривицком заводе стахановцев было только 17, или 14%.

Это положение со всей очевидностью показывает, что еще на ряде лесохимических заводов вопросу развертывания стахановского движения не уделили должного внимания. В системе лесохимической промышленности еще имеется ряд руководителей заводов, которые склонны рассматривать стахановское движение как «очередную кампанию». Имеется ряд руководителей и инженерно-технических работников, которые до сего времени не поняли и не осознали важнейших директив партии в области развертывания стахановского движения. Эти люди до сего времени не поняли



Таблица 1

| Заводы                           | Количество рабочих | Из них стахановцев в 1936 г. |         |          |         |        |         |          |
|----------------------------------|--------------------|------------------------------|---------|----------|---------|--------|---------|----------|
|                                  |                    | на I/I                       | на I/II | на I/III | на I/IV | на I/V | на I/VI | на I/VII |
| Сухоперегонные . . . . .         | 2 114              | 560                          | 639     | 647      | 670     | 739    | 754     | 785      |
| Осмолоперерабатывающие . . . . . | 641                | 139                          | 174     | 196      | 191     | 209    | 204     | 216      |
| Итого . . . . .                  | 2 755              | 699                          | 813     | 843      | 861     | 948    | 958     | 1 001    |
| В % . . . . .                    | —                  | 25,2                         | 29,4    | 30,6     | 31,2    | 34,4   | 34,7    | 36       |

указания декабрьского пленума ЦК партии о том, что важнейшей политической задачей на данном этапе развертывания социалистического строительства является задача возглавить и шире развернуть стахановское движение.

Только непониманием директив партии в вопросах стахановского движения руководителей и инженерно-технических работников Вахтанского и Новобелицкого заводов можно объяснить, что на этих заводах, начиная с января 1936 г. по июль 1936 г., почти нет никакого количественного роста стахановцев. На заводе «Вахтан» на 1 января 1936 г. были 31 стахановец, а на 1 июля осталось 25. На Новобелицком заводе на 1 января 1936 г. было 27 стахановцев, а на 1 июля их стало 31.

С самого начала зарождения стахановского движения на отдельных лесохимических заводах шла упорная, кропотливая повседневная работа стахановцев за большее освоение имеющейся аппаратуры. Аппаратчик Новобелицкого завода П. Шариев в январе 1936 г. выработал 140% нормы, в феврале 129%, в марте 149%, в апреле 141%. Помощник колонщика Дмитриевского завода Катюкова выполняла норму на 148%; разлищик этого же завода Ланцев давал 250% нормы, старшая аппаратчица дистилляционного цеха Краснобаковского завода Сатинова выполняла норму на 200%, аппаратчица Будрина—на 202%, Малышева—на 200%.

На опыте отдельных стахановцев на ряде заводов за последнее время организуются стахановские бригады. На Долгополянском заводе бригада сменного техника Угрюмова из месяца в месяц перевыполняла установленные нормы. Аппаратчица Каймакова в феврале выполнила норму на 201%, в марте—на 169%, в апреле на 266%. Дробильщик Кокшин в феврале дал 180% нормы, в марте 197%, в апреле 224%. Аппаратчица А. Галкина при норме в смену 140 кг скипидара дала в феврале 254 кг, или 185%, в марте 280 кг, или 200%, в апреле 292%. Разгрузчик А. Хохлов в феврале выработал 178% установленной нормы, в марте 168%, а в апреле 224%.

Зарплата сменного техника Угрюмова при основном окладе в 283 руб. в феврале выразилась в 572 руб., в марте 470 руб., в апреле 740 руб.

В результате развернувшегося, хотя и незначительно, стахановского движения лесохимическая промышленность в целом полугодовой план 1936 г. выполнила на 121%. Заводы Канифольно-скипидарного треста полугодовой план выполни-

ли на 170%, а заводы Ацетометилового треста на 105%.

Эти цифры совершенно ясно характеризуют, что многие заводы лесохимической промышленности, ранее бывшие в глубоком прорыве, не выполнявшие свои планы, могут не только выполнять, но и перевыполнять устанавливаемые для них планы. Разворот работы небольшого количества рабочих-стахановцев уже показал, что заводы имели и имеют большие резервы. и нужно было только усилие небольшого количества людей для того, чтобы план не только выполнялся, но и перевыполнялся.

На проходившей конференции по пересмотру технических мощностей норм было вскрыто, что лесохимическая заводская промышленность обладала порядочными резервами. По заводам Канифольно-скипидарного треста установлено, что они переработают сырья в несколько раз больше, чем на них перерабатывалось до сего времени, нужно только необходимое количество сырья.

Правильное использование аппаратуры дает возможность намного лучше использовать поступающее сырье. На основе опыта работы стахановцев уже доказано, что из перерабатываемого сырья на заводах Канифольно-скипидарного треста можно получать большее количество готовой продукции, чем получала лесохимия до последнего года. На Долгополянском заводе выход канифоли из 1 м<sup>3</sup> осмола планом был установлен в 76,9 кг, а скипидара 8,39 кг. В апреле было получено канифоли 102,2 кг, скипидара 10,58 кг. В июле же было получено 106 кг канифоли и 9,93 кг скипидара. На Новобелицком заводе выход канифоли с 1 м<sup>3</sup> осмола планом предусматривался 96 кг, выход скипидара 8 кг, а в апреле на этом заводе выход канифоли был получен 104,6 кг, скипидара 9,8 кг. На Плесецком заводе с 1 м<sup>3</sup> осмола в июле было получено 79 кг вместо плановых 73 кг. Такое же положение с выходами имеется и на ряде сухоперегонных заводов Ацетометилового треста. На Краснобаковском заводе выход формалина из 1 т метилового спирта в I квартале составил 1,47 т, в апреле 1,48 т, в мае 1,51 т, в июне 1,51 т. Выход порошка из 1 м<sup>3</sup> дров за I квартал по заводу «Метил» составил 26,8 кг, в апреле 27 кг, в мае 27,5 кг, а в июне уже 28,5 кг. Наряду с увеличившимися выходами по ряду заводов Ацетометилового треста уменьшаются расходы различного рода подсобных продуктов. По Дмитриевскому заводу расход бутилового спирта на 1 т бутилацетата за I квар-



тал составил 0,87 т, а в июне 0,85 т. Расход этилового спирта на 1 т этилацетата за I квартал составил 0,81 т, а в мае 0,70 т.

Приведенные примеры со всей наглядностью показывают, что на тех заводах, где начинают сосредоточивать внимание на вопросах увеличения выходов, уменьшения расходов подсобных продуктов, там сейчас же имеются положительные результаты.

Нужно отметить, что если бы руководители заводов и инженерно-технические работники занимались серьезно вопросами себестоимости, то лесохимическая промышленность избежала бы позорного явления — наличия превышения себестоимости на 6,5% против установленного плана.

Из-за отсутствия борьбы за сохранение преданных лимитов по себестоимости, из-за отсутствия повседневной упорной борьбы за снижение себестоимости промышленность потеряла в первом полугодии 1 700 тыс. руб.

Причиной превышения себестоимости за первое полугодие 1936 г. в лесохимической промышленности послужил ряд моментов: невыполнение рядом заводов планов по выходам, увеличение расходных норм по сырью, увеличение расхода пара и топлива, перерасход по зарплате, перерасход по статьям цеховых и общезаводских расходов.

Развернувшееся стахановское движение и наличие массового перевыполнения норм потребовали от руководителей лесохимической промышленности пересмотра норм технической мощности оборудования, пересмотра существующих, явно низких при стахановских методах работы норм выработки.

Проведенная в апреле конференция лесохимической промышленности сумела установить на всех заводах наличие больших, не использованных до сего времени резервов. Решением этой конференции на 1936 г. были установлены новые оперативные планы и намечены пути к максимальному ис-

пользованию имеющегося оборудования, а также были разработаны новые нормы выработки.

По заводам Ацетометилового треста на первое полугодие 1936 г. вместо программы в 15 560 тыс. руб. была установлена программа в 16 550 тыс. руб.

Итоги работы заводов Ацетометилового треста за первое полугодие показали, что при стахановских методах работы установленная конференцией оперативная программа может быть не только выполнена, но и перевыполнена. На 1 июля 1936 г. производственная программа по сухоперегонным заводам в количественном отношении была выполнена на 16 844 тыс. руб., или 101,8% установленного оперативного плана. Такое же положение с выполнением программы за первое полугодие было и по заводам Канифольно-скипидарного треста. Вместо установленного плана в 5 540 тыс. руб. заводы выполнили 6 811 тыс. руб., или 125% плана.

На большинстве заводов, где перед переходом на новые нормы был проведен ряд организационно-технических мероприятий, установленные новые нормы выработки не только выполнялись, но и перевыполнялись.

Табл. 2 служит ярким доказательством сказанного выше о перевыполнении норм выработки.

Таким образом после прошедшей конференции на лесохимических заводах большинство рабочих полностью выполняет установленные для них нормы выработки. Перевыполнение установленных новых норм на заводах не является единичным, а приобрело массовый характер.

Сдвиги, происшедшие в работе лесохимической промышленности в связи со стахановским движением, не дают никакого права работникам главка, трестов и заводоуправлений сказать, что ими были приняты все меры к развертыванию стахановского движения.

Полученный положительный по количеству результат в работе промышленности за первое по-

Таблица 2

| Название заводов                 | Единица измерения     | Профессия рабочего                   | Новая норма выработки | Процент повышения против существовавшей нормы | Фактич. выполнение в июне | Процент выполнения новой нормы |
|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Ашинский лесохимический комбинат | Кубометры             | Перегрузчик реторт . . . . .         | 8,30                  | 38                                            | 8,50                      | 102                            |
| "                                | Тонны кислоты         | Кочегар . . . . .                    | 5,55                  | 94                                            | 5,95                      | 107                            |
| "                                | Тонны спирта-сырца    | Аппаратчик деалкоголайзера . . . . . | 2,38                  | —                                             | 2,41                      | 101                            |
| Дмитриевский                     | Тонны кислоты-сырца   | Вальянщик аппар. Линде . . . . .     | 4,10                  | 17                                            | 4,30                      | 105                            |
| Краснобаковский                  | Тонны формалина       | Формалинщик . . . . .                | 2,80                  | —                                             | 2,97                      | 106                            |
| Завод „Метил“                    | Тонны кислоты в жижке | Кочегар реторты . . . . .            | 0,97                  | 60                                            | 0,98                      | 101                            |
| Ривицкий                         | Тонны жижики          | То же . . . . .                      | 4,50                  | 31                                            | 5,66                      | 106                            |
| Борисовский                      | То же                 | Плавильщик-аппаратчик . . . . .      | 8,30                  | 38                                            | 11,80                     | 143                            |
| Киевский                         | "                     | Загрузчик . . . . .                  | 9,00                  | 130                                           | 14,21                     | 157                            |
| "                                | "                     | Плавильщик . . . . .                 | 18,50                 | 59                                            | 32,40                     | 175                            |
| "                                | "                     | Аппаратчик . . . . .                 | 13,90                 | 56                                            | 20,80                     | 150                            |
| Горьковский                      | "                     | Загрузчик . . . . .                  | 9,00                  | 119                                           | 10,00                     | 111                            |
| "                                | "                     | Плавильщик . . . . .                 | 17,50                 | 46                                            | 19,80                     | 113                            |
| "                                | "                     | Аппаратчик . . . . .                 | 13,20                 | 50                                            | 14,90                     | 113                            |
| "                                | "                     | Дробильщик . . . . .                 | 11,00                 | 53                                            | 12,08                     | 110                            |
| „Вахтан“                         | Тонны экстракта       | Разгрузчик . . . . .                 | 3,20                  | 7                                             | 3,20                      | 100                            |
| "                                | "                     | Аппаратчик . . . . .                 | 3,20                  | 7                                             | 3,20                      | 100                            |



полугодие еще лишний раз подтверждает о наличии очень больших возможностей получения большего количества продукции на лесохимических заводах. Если лесохимические заводы при наличии только 36% стахановцев смогли перевыполнить полугодовой план, смогли освоить в массовом порядке новые нормы, то с какими же показателями выполнения плана может прийти лесохимическая промышленность к концу 1936 г., если руководители и инженерно-технические работники главка, трестов и заводов сумеют по-настоящему

возглавлять стахановское движение на заводах?

Умножая каждый день ряды стахановцев, возглавляя их инициативу, лесохимики могут перевыполнить как по количеству, так и по качеству производственный план 1936 г.

Возглавить стахановское движение, выполнять ежемесячно план как по количеству, так и по качеству, резко снизить себестоимость продукции — таковы задачи лесохимиков на второе полугодие 1936 г.

## Научно-исследовательская помощь стахановцам

*М. Филиппов*

Нет такой отрасли нашего народного хозяйства, где бы стахановское движение не пустило свои глубокие корни. К настоящему времени это движение вовлекло в свои ряды сотни тысяч рабочих и рабочих. Стахановские уровни производительности труда, совсем недавно еще являвшиеся рекордами одиночек, к настоящему времени становятся достоянием широких рабочих масс. И неслучайно, что например, в лесохимической промышленности новые нормы, намного перекрывшие прежнюю производительность труда, освоены в настоящее время уже не отдельными бригадами и цехами и даже не отдельными заводами, а целыми отраслями производства.

«Стахановское движение, — говорил товарищ Сталин в своей исторической речи на I Всесоюзном совещании стахановцев, — это такое движение рабочих и рабочих, которое ставит своей целью преодоление нынешних технических норм, преодоление существующих проектных мощностей, преодоление существующих производственных планов и балансов. Преодоление — потому что они, эти самые нормы, стали уже старыми для наших дней, для наших новых людей».

В этом гениальном определении сущности стахановского движения дана вместе с тем и боевая программа для всей советской научно-исследовательской мысли и в том числе для научно-исследовательской мысли лесохимической промышленности.

В лесохимии, так же как и во всем нашем народном хозяйстве, стахановское движение «зародилось самопроизвольно» (И. Сталин). Инженеры и педагоги, ученые и исследователи не только не предвосхитили этого движения, являющегося «наиболее жизненным и непреодолимым движением современности» (И. Сталин), но даже после развития стахановского движения, во всяком случае на первых его этапах, оставались как бы в стороне от этого замечательного движения. «Наши инженерно-технические и хозяйственные работники, — говорил товарищ Сталин на том же совещании, — успевшие уже порядочно поотстать от стахановского движения, сделали бы хорошо, если бы они перестали цепляться за старые технические нормы и перестроились по-настоящему, по-научному, на новый, стахановский, лад».

Как воспринять научно-технической мыслью этот призыв вождя народа? Как осуществляется в лесохимии задача, поставленная товарищем Сталиным? В известной мере отвечают на этот вопрос материалы Научно-исследовательского института лесохимической промышленности о работе, проделанной за последние месяцы в связи со стахановским движением.

Далеко не мало важен прежде всего вопрос о формах и методах участия Научно-исследовательского института в стахановском движении и помощи стахановцам. Сейчас уже общеизвестно, что для подавляющей массы научно-исследовательских работников стахановская производительность труда оказалась делом совершенно новым и несомненно неожиданным. Следовательно первая задача научно-исследовательских работников, — это также вытекает из речи товарища Сталина на I Всесоюзном совещании стахановцев, — заключается в том, чтобы поучиться у стахановцев, поглубже присмотреться к их работе, понять сущность стахановских методов и после этого включиться в теоретическое обоснование, закрепление и умножение стахановских достижений.

В этом смысле нужно признать несомненно положительным тот факт, что с развертыванием стахановского движения Научно-исследовательские институты перенесли центр тяжести своей работы на предприятия и решительно сократили так называемые «кабинетные» методы работы. За относительно небольшой срок, измеряемый несколькими последними месяцами, бригады института работали на заводах «Метил», Дмитриевском, Краснобаковском, Ривицком, Моршанском, Нейворудянском, Киевском, Святогорском, Горьковском, а также на группе канифольно-мыльных заводов.

Рассмотрим вкратце результаты некоторых из перечисленных работ.

Ривицкий завод сухой перегонки. Его производительность по выработке сырья выражалась в 1935 г. в 16,7 тыс. м<sup>3</sup>. Отраслевая конференция, основываясь на стахановском опыте, сочла возможным повысить эту цифру до 18 тыс. м<sup>3</sup>. Детальное обследование действительных возможностей завода бригадой Центрального научно-исследовательского института позволило пойти дальше и предложить в качестве мощности



завода 20 тыс. м<sup>3</sup>, т. е. на 11,1% больше того, что было намечено отраслевой конференцией.

Предложения бригады по выработке серного порошка соответственно превышают нормы конференции на 13,1%, по спиртам и растворителям—на 13,8% и т. д. с соответствующим сокращением расхода производственной рабочей силы на единицу сырья с 5,21 человекочаса (1935 г.) до 4,8 человекочаса (предложение бригады).

Намеченный рост основывается на разработанной бригадой программе конкретных, вполне доступных к осуществлению мероприятий. В первую очередь это расшивка при помощи добавочной плиты узких мест в сушке порошка. В качестве условий для повышения производительности завода с 18 тыс. м<sup>3</sup> сырья до 20 тыс. м<sup>3</sup> в год были выдвинуты удвоение поверхности охлаждения ретортных холодильников путем уравнивания сопротивления прохождению газа в обеих секциях, затем составление точного графика выдачи реторт и чистки холодильников и реторт и наконец составление графика работ чистки и ремонт кубов аппарата. Улучшение выхода спиртов и растворителей основывается на улучшении охлаждения парогазовых смесей, быстрейшем окончании начатой установки скруббера и осуществлении добавки спирта полуфабриката в чистый спирт.

Рамки статьи не позволяют осветить более подробно остальные предложения бригады.

Краснобаковский химический завод. Проектная мощность например по цеху кустарного спирта ограничивается 180,4 кг/час, но уже в течение 1935 г. производительность была доведена фактически до 191,8 кг/час. Однако в начале 1936 г. эта цифра была далеко перекрыта: максимальная среднемесячная выработка достигла 427,7 кг/час. На этом основании отраслевая конференция нашла возможным определить для ближайшего времени в качестве минимально обязательной производительности 290 кг/час.

Результаты бригадного обследования позволили для 1937 г. взять цифру в 350 кг/час. Аналогичные результаты были намечены по ректификационному и формалиновому цехам.

В качестве факторов, задерживающих производительность завода, бригада установила следующее: отсутствие сырья (по ректификационному цеху, в котором по этой причине простой достигали 135 аппараточасов в месяц), нехватка вакуума и недостаточность поверхности конденсатора (формалиновый цех), нехватка пара и недостаточность оборудования и штатов мастерской (все цехи).

Ликвидация этих узких мест открывала, как это видно из приведенных цифр, весьма внушительные дополнительные возможности заводу. Но наряду с этим не малые резервы оказалось возможным извлечь при помощи таких мероприятий, как например предложенное бригадой изучение состава получаемого спирта для установления вредных примесей; организация круглосуточного химического контроля по всем цехам, установка в каждом из цехов самостоятельных счетчиков пара и воды; установка контрольных термометров на колоннах в дистилляционном отделении, пирометров на контактах в формалиновом цехе и т. д.

Дмитриевский завод треста Ацетометил. Фактическая выработка уксуснокислот-

ного цеха в 1935 г. отставала от проектной на 25—30%. В 1936 г. разрыв несколько сократился, но все же не был изжит. Однако уже первые стахановские сутки перекрыли проектную мощность по каждому из аппаратов цеха от 170 до 200%. С учетом этих показателей отраслевая конференция повысила проектную мощность следующим образом: по аппарату Линде до 117 кг в аппараточас против первоначального проектного варианта в 91,8 кг в аппараточас.

Задача бригады ЦНИЛХИ заключалась в том, чтобы разработать непосредственно на заводе такую систему мероприятий, которая бы обеспечила систематическое освоение новых уровней. Предложения бригады свелись к следующему: введение разложения древесного порошка бисульфатом натрия взамен дефицитной серной кислоты; установление приемного бака для сухого эфира емкостью, обеспечивающей загрузку перегонного куба, для увеличения пропускной способности перегонных кубов; увеличение пропускной способности каскадного сушильного агрегата путем загрузки его более мелкими кусками хлористого кальция; повышение производительности моечного аппарата путем применения для промывки раствора соли и т. д.

Ивакинский завод «Метил». По этому предприятию проектная мощность в прошлом вообще не была установлена. Отраслевая конференция определила, что фактическая выработка, достигнутая даже за первые месяцы 1936 г., отстает от минимально возможной на 4% по выработке дров, на 13,3% по выходу спиртов и на 2% по порошку.

Научно-исследовательская бригада, определяя возможности завода для 1937 г., остановилась на цифре переработки сырья, превышающей норму, установленную конференцией на 12,5%. Бригада обнаружила, что надлежащему освоению мощностей оборудования мешает высокая влажность дров (до 40%), изношенность тушильных ящиков и недостаточное количество охлаждающей воды для спирта. Наряду с этим бригада учла рационализаторские предложения стахановцев и помогла их практическому осуществлению. Эти предложения заключались в блокировке трех кубовых аппаратов, давшей возможность сократить оборот аппарата на 6 час., в восстановлении работы скруббера, уменьшавшего потери спиртов, в применении механической прессовки угля и т. д. Со своей стороны бригада установила технологический режим работы реторт, что резко сократило потери продуктов на разложение, и определила режим работы скруббера.

Канифольно-мыльные заводы. Вопрос об огромных потерях канифоли и скипидара на этих заводах возникал и раньше. Задача бригады состояла в том, чтобы определить эти «неучтенные потери», выяснить их причины и разработать мероприятия, необходимые для устранения потерь. Проведенные исследования дали возможность бригаде разработать ряд существенных предложений, относящихся к данной отрасли производства, в целом. Эти мероприятия сводятся к внедрению на каждом заводе разработанной институтом системы производственного контроля, дооборудованию химических лабораторий приборами, реактивами и посудой, к разработке твердого графика действия агрегатов и т. д. В процессе работы бригада установила, что констру-



ция экстракторов на ряде заводов неудачна, и предложила в качестве лучшего образца экстрактор Нейворудянского завода.

Особое место в мероприятиях, разработанных бригадой, занимает борьба с потерями, доходившими, как выяснилось, до 33% добываемой канифоли и скипидара. Среди предложенных мер борьбы с потерями—герметизация люков экстракторов, установка сборников скипидара, изменение порядка сбора, изоляция экстракторов и других нагреваемых аппаратов для предотвращения потерь тепла. До самого последнего времени совершенно неудовлетворительно и качество продукции, выпускаемой канифольно-мыльными заводами. Так, влажность мыла не ниже 45%. С другой стороны,—это совершенно точно установлено бригадой,—влажность может быть значительно снижена. Не малая роль в решении этой задачи играет (в этом и заключалось предложение бригады) установление таких трудовых расценок, которые стимулировали бы выпуск мыла с наибольшим содержанием соляных кислот.

Другой дефект канифольного мыла—его слишком темный цвет. Для получения более светлого мыла бригадой предложено возможно более полное освобождение мыла от щелоков путем надлежащего использования отжимных барабанов или мылоуплотнителей.

Практическую роль сыграли бригады и в устранении ряда недостатков на Киевском, Святогорском, Горьковском, Моршанском, Нейворудянском, канифольно-терпентинных заводах. Осветить эту работу нам мешает лишь недостаток места.

Наряду с предложениями, направленными к улучшению работы отдельных предприятий, институту удалось наметить несколько практических задач, которые должны быть вынесены, так сказать, за скобки, как относящиеся к работе большинства, если не всех лесохимических заводов. Это прежде всего неотложная необходимость оборудования установок измерительными приборами. Вопрос этот с особой остротой встал в связи со стахановским движением. В этой же связи следует сказать и о ненадежности заводских лаборато-

рий, роль которых сейчас исключительно велика, ибо без точного анализа нельзя серьезно бороться с потерями, за повышение выходов и т. д. Необходимо отметить, что эти стороны работы предприятий к сожалению до сих пор грубейшим образом недооцениваются администрацией предприятий, трестами и даже главком.

К числу наиболее значительных моментов из деятельности института следует отнести работы, поставленные на «Вахтане» и Ашинском лесохимическом комбинате, имеющие целью удвоение производительности двух этих крупнейших лесохимических предприятий.

Говоря о том, что проделано институтом для помощи нашим стахановцам, было бы глубоко неправильно недооценивать другую сторону вопроса. Суть в том, что институт—об этом нужно сказать полным голосом—почерпнул от стахановцев несравненно более того, что он сумел пока им дать. И именно в этом нужно видеть залог того, что научно-исследовательская мысль лесохимической промышленности сумеет пойти гораздо дальше в развертывании стахановского движения.

Стахановское движение помогло институту вскрыть дефекты и в своей собственной работе. Этих дефектов не мало. Главный из них в том, что институт еще недостаточно быстро реагирует на вопросы, выдвигаемые стахановцами, не имеет широкой связи с ними, слабо участвует в развертывании технической учебы и в пересмотре учебных пособий, явно устаревших и не отвечающих требованиям стахановского движения.

Ближайшая задача института—устранить эти недочеты. Этого можно достигнуть только в том случае, если институт будет крепко, именно по-стахановски работать над укреплением своих собственных кадров, над повышением их квалификации и расширением кругозора. Стахановцы совершенно законно предъявляют к научно-исследовательской мысли все новые и новые требования, на которые можно ответить достойным образом только при условии глубокого знания техники не только нашей, но и мировой.



### К вопросу о соотношениях между гемицеллюлозами и лигнином

Сообщение 2

(Из работ Лесотехнической академии и Ленинградского лесохимического института)

*Н. И. Никитин, М. А. Авидон и И. М. Орлова*

В конце 1934 г. и начале 1935 г. появилось несколько работ Гильперта и его сотрудников<sup>1</sup>, в которых этот автор подверг критике существующие методы выделения лигнина из древесины действием концентрированных кислот и пришел к убеждению на основании своих опытов, что лигнина как особого ароматического вещества в древесине не существует. По мнению Гильперта, в состав древесины входит весьма чувствительный и легко осмоляющийся действием кислот метилированный ангидрид глюкозы состава  $2(C_6H_{10}O_5 - H_2O) + CH_2$ , содержащий один метоксил. Этот «метилированный ангидрид» переходит в раствор неосмолившимся, если древесину бука обрабатывать 42%-ной соляной кислотой не при обыкновенной температуре, а при  $-10^\circ$ .

Отдельными опытами было показано осмоление фруктозы, ксилозы и других сахаров при обработке их концентрированными кислотами при обычной температуре.

В изложенной ниже работе мы критически подошли к гипотезе Гильперта о существовании в древесине метилированных полисахаридов и поставили ряд опытов.

1. В этих опытах были повторены наблюдения Гильперта с древесиной бука.

2. Был получен по Гильперту «лигнин» обработкой фруктозы, концентрированной (42%-ной) соляной кислотой. Этот синтетический «лигнин» подвергнут был обработке фенолом для получения феноллигнина, причем для сравнения был обработан фенолом также и лигнин Вильштеттера.

3. С целью частичного хотя бы извлечения из древесины ели предположенного Гильпертом «метилированного ангидрида глюкозы», содержавшего один метоксил на две группы  $C_6H_{10}O_5$ , мы подвергли эту древесину многократным цикловым обработкам швейцеровым реактивом, холодной нормальной щелочью и метанолом при  $65^\circ$ . При этом предполагалось, что сравнительно слабо метилированный полимерный «ангидрид глюкозы» должен обладать по аналогии с другими известными нам слабо метилированными полисахаридами (например клетчаткой, содержащей  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  групп  $OSn_3$  на 1 группу  $C_6H_{10}O_5$ ) значительной растворимостью в реактиве Швейцера.

4. С целью извлечения лигнина в возможно бо-

лее мягких условиях и установления наличия или отсутствия в его составе какой-либо связи с гемицеллюлозами и вообще с полисахаридами была предпринята экстракция древесины бука диоксаном<sup>1</sup> с 0,1% кислого катализатора, при температуре, не превышавшей  $90$ — $95^\circ$ . Выделенный диоксаном лигнин подвергнут был нами изучению.

#### I. Повторение опыта Гильперта

2,5 г мелких буковых опилок были обработаны в течение 2 час. 42%-ной соляной кислотой при температуре от  $-10$  до  $-14^\circ$ . Фильтрат, полученный при температуре, не превышавшей  $-5^\circ$ , выливался в охлажденную воду, причем выделился хлопьевидный осадок. Остаток древесины, промытый охлажденной пересыщенной соляной кислотой и затем водой, составил 11,4% от веса исходных буковых опилок, что хорошо согласуется с данными Гильперта (12%).

Вес высаженного из 42%-ной кислоты продукта составил 42% от исходной древесины (по Гильперту около 50%). 1 г этого продукта обрабатывался в склянке с притертой пробкой при постоянном механическом встряхивании реактивом Швейцера в течение 6 час., причем почти все вещество перешло в вязкий, мутный раствор, из которого центрифугированием удалось удалить лишь незначительный нерастворившийся остаток. Так как нам казалось сомнительным считать все осажденное из солянокислого раствора вещество индивидуальным и однородным «метилированным ангидридом глюкозы», мы решили показать на примере чистой клетчатки, обработанной 42%-ной соляной кислотой в условиях Гильперта, неполный ее гидролиз и обратное высаживание водой из 42%-ной  $HCl$  через 2 часа.

3,5 г хлопкового линтера обрабатывалось в колбе с мешалкой с ртутным затвором 2 часа пересыщенной соляной кислотой при  $-10^\circ$ . Полученный вязкий полупрозрачный раствор отфильтровывался при охлаждении и выливался в охлажденную воду. При этом выпал обильный осадок гидроклетчатки, из чего можно было заключить, что при гидролизе 42%-ной соляной кислотой древесины бука осажденное из солянокислого

<sup>1</sup> Hilpert, Littmann, „Ber.“, 67, 1551 (1934); 68, 16 (1935); Hilpert, Wagner, „Ber.“, 68 (1935).

<sup>1</sup> Engel und Wedekind, репр. пат. 581806, „Zellstoff u. Papier“ 557 (1933); „Wochenbl. f. Papierfabrikation“, 247 (1932); Wedekind, „Naturwissenschaften“ 23, 70 (1935); Hilpert „Ber.“, 69 (1936).



раствора вещество тоже должно было содержать большое количество неполно гидролизованной целлюлозы, и его нельзя было считать индивидуальным «метилированным ангидридом глюкозы», как это принимал Гильперт.

## II. Отношение синтетического «лигнина», полученного из фруктозы, и лигнина Вильштеттера к фенолу

С целью получения «лигнина» из фруктозы 15 г этого сахара были обработаны 42%-ной соляной кислотой в условиях обычного получения лигнина Вильштеттера при комнатной температуре. Выход коричневого гумифицированного остатка («лигнина») составил около 1 г. В этих же условиях с 42%-ной соляной кислотой был получен по способу Вильштеттера лигнин из обессмоленных опилок ели.

0,25 г «лигнина» из фруктозы и такое же количество лигнина Вильштеттера из древесины ели отдельно обрабатывались десятикратным количеством фенола со следами катализатора—концентрированной соляной кислоты—1 час 15 мин. на масляной бане при температуре 140—150°. Обе реакционные смеси выливались отдельно в эфир для осаждения нерастворимого в эфире феноллигнина<sup>1</sup>. Осадки тщательно промывались эфиром и обрабатывались для извлечения феноллигнина этиловым спиртом. Обратное высаживание из спирта показало, что растворение имело место только в случае феноллигнина Вильштеттера, тогда как в случае «феноллигнина», полученного из фруктозы, из спирта вообще не выделилось никакого осадка. В другом опыте обработка фенолом «синтетического» лигнина и лигнина, выделенного из древесины ели, производилась при температуре водяной бани, со следами катализатора (HCl). По осаждению обоих «феноллигнинов» эфиром<sup>2</sup> и экстрагировании их спиртом спиртовые фильтраты осаждались прибавлением соляной кислоты, причем в случае исходного лигнина Вильштеттера выпал осадок, в случае же «лигнина» из фруктозы—нет.

В третьем опыте, проведенном также при температуре водяной бани, осажденные эфиром соответствующие «феноллигнины» растворялись в 10%-ном едком натре<sup>3</sup>. Разложение щелочных растворов соляной кислотой дало гораздо больший осадок в случае феноллигнина, полученного из лигнина Вильштеттера, по сравнению с «феноноллигнином» из фруктозы. Эти ориентировочные опыты характеризуют различие в поведении лигнина ели и лигнина из фруктозы по отношению к такому типичному реагенту, как фенол. Только лигнин из ели давал картину обычного взаимодействия с фенолом в противоположность «лигнину», полученному осмолением фруктозы.

## III. Многократная цикловая обработка еловых опилок нормальной щелочью, швейцеровым реактивом и метанолом

При повторной обработке опилок ели нормальным холодным раствором едкого натра, реакти-

вом Швейцера и горячим метиловым спиртом (65°) имелось в виду постепенное удаление гемицеллюлоз холодной щелочью, что должно было бы облегчить последующее экстрагирование опилок швейцеровым реактивом. Обработка горячим метанолом имела целью выяснить, не переходит ли лигнин из подготовленной таким образом древесины в метилалкогольный раствор в несколько большем количестве, чем это наблюдал Классон для свежеприготовленной механической древесной массы<sup>1</sup>.

15 г еловых опилок было подвергнуто шести цикловым троекратным обработкам щелочью, медно-аммиачным раствором и горячим метиловым спиртом. Экстракция щелочью и медно-аммиачным раствором производилась в склянке с хорошо притертой пробкой при перемешивании на качалке в течение 6½ час. каждая. Экстракция метанолом проводилась в колбе с обратным холодильником, снабженной мешалкой с ртутным затвором. После обработки щелочью и реактивом Швейцера опилки промывались водой, затем разбавленной уксусной кислотой и потом снова водой. Экстрагирование метанолом давало мутный экстракт, еще более мутневший при охлаждении. При стоянии этого экстракта на дне появлялся тонкий осадок.

Количество продукта, перешедшего в раствор в метанол в результате всех шести экстракций, оказалось весьма незначительным—0,9% от веса абсолютно-сухой исходной древесины. Больше всего перешло в раствор при экстрагировании опилок швейцеровым реактивом. В результате шести экстракций было высажено суммарно при подкислении медно-аммиачного раствора 36% от веса исходной древесины. Интересно отметить, что при подкислении экстрактов, полученных при помощи едкой щелочи, в осадок выпадало совершенно незначительное количество вещества. Так как остаток древесины ели после шести цикловых экстракций составлял около 50%, видно, что часть продуктов не высаживалась при подкислении медно-аммиачных или щелочных экстрактов.

Остаток опилок от экстракций был проанализирован на содержание углерода и водорода, а также на содержание метоксилов по методу Цейзеля. В результате анализа были получены следующие цифры: 51,5% С, 5,1% Н и 7,45% ОСН<sub>3</sub>. Из этих данных видно, что содержание углерода в остатке всего на 1—2% превышало содержание его в древесине ели (49—50%). Так как в исходной древесине ели нами найдено было 5,05% метоксильных групп, а в нерастворившемся остатке после всех экстракций 7,45%, можно видеть по расчету, что около 25% всего лигнина ели<sup>2</sup> перешло при повторных длительных экстракциях или в раствор в реактив Швейцера или растворилось в щелочи. Что реактив Швейцера действительно частично извлекал метилированные продукты из древесины, видно из двух наших определений групп ОСН<sub>3</sub> в двух медно-аммиачных экстракциях (2-й и 3-й), полученных соответственно при 2-й и 3-й цикловой обработке еловых опилок: 2-я экстракция — 1,11% метоксилов от веса извлеченного вещества,

<sup>1</sup> Hillmer, „Cellulosechemie“, 6, 169 (1925).

<sup>2</sup> При температуре водяной бани и следах катализатора лигнины нацело реагировали с фенолом. При обработке реакционных смесей эфиром осаждался и отфильтровывался не только феноллигнин, но и не вступившая в реакцию часть исходного вещества.

<sup>3</sup> Wedekind, Engel, Storch, „Cellulosechemie“ 12, 163 (1931).

<sup>1</sup> Klasson, „Cellulosechemie“ 13 (133 (1932). Согласно указанию этого автора метанол способен извлекать из свежей древесной массы всего 1—2%.

<sup>2</sup> Если условно считать, что метоксильные группы содержатся в лигнине и в древесине ели не содержится каких-либо метилированных гемицеллюлоз. См. об этом ниже.



3-я экстракция — 0,23% метоксидов от веса извлеченного вещества.

Судя по этим убывающим цифрам, первая экстракция опилок реактивом Швейцера должна была содержать значительно больший процент  $\text{OSN}_3$ -групп. Переход 25% лигнина в раствор при повторных цикловых экстракциях в значительной степени объясняет малое повышение процента углерода в остатке от экстрагирования опилок по сравнению с исходной древесиной (см. выше). Как и при опытах Гильперта, обрабатывавшего букую древесину 42%-ной соляной кислотой при температуре — 12°, так и при цикловых экстрагированиях древесины ели элементарный состав остатка сравнительно немного отличался от содержания углерода и водорода в исходной древесине.

#### IV. Экстрагирование измельченной древесины бука диоксаном в присутствии $\text{HCl}$ 0,12% как катализатора. Состав полученных при этом продуктов

В работе, произведенной несколько месяцев назад Н. И. Никитиным и И. М. Орловой<sup>1</sup> с мягкой экстракцией диоксаном при 90—95° измельченной древесины ели, было показано, что при этих условиях извлекается комплекс веществ, условно названный «сырым лигнином». В состав этого комплекса входило 37% растворимых в воде, в значительной степени метоксилсодержащих продуктов, в отношении которых можно было предполагать, что они имеют нечто общее с продуктами деструкции каких-то метилированных гемицеллюлоз. Полученный из ели при помощи диоксана и 0,12%  $\text{HCl}$  «сырой лигнин» целиком растворялся в реактиве Швейцера, что мы склонны были объяснить влиянием защитных коллоидов (углеводов) и сравнительно невысокой степенью уплотнения лигнина при его выделении. Позднее, уже после опубликования нашей работы, оказалось, что диоксан-лигнин ели растворяется целиком даже в чистом водном аммиаке, так что поведение его по отношению к реактиву Швейцера не является сравнимым с поведением углеводов. По осаждении из реактива Швейцера кислотой осадок лигнина ели содержал 16%  $\text{OSN}_3$  и имел типичный элементарный состав лигнина, выделенного по способу Вильштеттера. При разъяснении вопроса о возможности или невозможности близкой связи лигнина с гемицеллюлозами представлялось интересным подвергнуть экстракции диоксаном и букую древесину с целью хотя бы ориентировочного изучения состава и характера выделенных таким образом продуктов.

Древесина красного бука, экстрагированная горячей водой и эфиром, высушивалась в тепле на открытом воздухе до содержания влажности в 9,47%, после чего опилки обрабатывались диоксаном в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 28 час. В качестве катализатора к диоксану прибавляли 0,12%  $\text{HCl}$  в виде весьма малого количества крепкой соляной кислоты. Диоксан применялся с температурой кипения 100—101°. По окончании обработки опилок «сырой лигнин» высаживался из раствора диоксана эфиром и высушивался в эксикаторе или при 105°. В сухом состоянии он представлял собой порошок, приближающийся по цвету к лигнину

Вильштеттера. Следует отметить, что сама древесина бука содержала большое количество экстрактивных окрашенных веществ, без сомнения не нацело удаленных предварительной длительной обработкой водой.

Ниже приводится краткая характеристика выделенного диоксаном в мягких условиях «сырого лигнина» бука (все данные пересчитаны на абсолютно-сухие вещества):

|                                                                       |       |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| Высажено «сырого лигнина»                                             |       |
| в % от веса древесины . . . . .                                       | 19,30 |
| Элементарный анализ:                                                  |       |
| % C . . . . .                                                         | 53,56 |
| % H . . . . .                                                         | 5,78  |
| $\text{OSN}_3$ в %:                                                   |       |
| от веса «сырого лигнина» . . . . .                                    | 16,3  |
| « древесины . . . . .                                                 | 3,14  |
| Растворимость «сырого лигнина» в кипящей воде в % . . . . .           | 37,47 |
| Характеристика лигнина после обработки водой:                         |       |
| % C . . . . .                                                         | 60,28 |
| % H . . . . .                                                         | 6,23  |
| $\text{OSN}_3$ в % . . . . .                                          | 20,88 |
| Характеристика вещества, экстрагированного водой из «сырого лигнина»: |       |
| пентозанов в %:                                                       |       |
| от веса древесины . . . . .                                           | 3,46  |
| от веса «сырого лигнина» . . . . .                                    | 17,92 |
| от веса экстрагированного водой вещества . . . . .                    | 4,80  |
| Элементарный анализ:                                                  |       |
| % C . . . . .                                                         | 47,13 |
| % H . . . . .                                                         | 6,06  |
| $\text{OSN}_3$ в % . . . . .                                          | 10,8  |

Здесь прежде всего бросается в глаза сравнительно невысокое содержание углерода в «сыром лигнине», лежащее посредине между составом лигнина Вильштеттера (64,8% C) и углеводами (44—45% C). Одновременно обращает внимание высокое содержание метоксила в «сыром лигнине» из бука (16,3%  $\text{OSN}_3$ ).

Из приведенных данных видно, что при обработке в течение 5 час. горячей водой сырой лигнин бука отдает 37,5% растворимых веществ. После обработки водой элементарный состав лигнина достигает 60,3% C и 6,2% H, содержание метоксидов поднимается в нем до 20,8%. Для лигнина бука, выделенного при обычной температуре 42%-ной соляной кислотой по методу Вильштеттера, Гильперт<sup>1</sup> приводит 60,7% C, 5,15% H и от 17,7 до 20,9%  $\text{OSN}_3$ . Кенниг указывает для лигнина Вильштеттера (бук) 60,9% C и 6,2% H. Хегглунд<sup>2</sup> приводит для букowego лигнина свыше 19% метоксила. Из этих данных ясно, насколько близок состав выделенного диоксаном в мягких условиях и обработанного горячей водой лигнина бука к составу соответственного лигнина, выделенного по способу Вильштеттера.

Экстрагируемые горячей водой из «сырого лигнина» бука вещества (37%) имеют в очень большой части несомненно углеводную природу, представляя собой высаженные эфиром продукты деполимеризации пентозанов и вероятно гексозанов. Определение «пентозанов» по фурфуролу в сухом водном экстракте дало 47,8% «пентозанов» (17,9% веса сырого лигнина). Элементарный состав сухого водного экстракта (47,1% C и 6,0% H) сравнительно мало отличается от среднего элементарного состава углеводной части древесины<sup>3</sup>. Опреде-

<sup>1</sup> Hilpert, Littmann, loc. cit.

<sup>2</sup> Хегглунд, Химия древесины, русский перев. 1933.

<sup>3</sup> Для клетчатки имеем 44,4% C и 6,1% H; для монометил целлюлозы: 47,7% C и 6,8% H.

<sup>1</sup> Работа доложена в заседании Ленинградского химического общества 5 февраля с. г. См. предыдущую нашу статью в этом журнале.



ление метоксильных (10,8%  $\text{OCH}_3$ ) однако показывает, что в составе водного экстракта и сырого лигнина было значительное количество и метоксильных содержащих веществ. Определение метилпентозанов среди них не дало положительных результатов. Метилированная и растворимая в воде часть «сырого лигнина» должна быть в последующем особенно тщательно изучена.

Ниже приводится характеристика той части древесины бука (58,2%), которая не перешла в раствор при обработке диоксаном в присутствии 0,1%  $\text{HCl}$  на водяной бане (в %).

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| Лигнин:                                |       |
| от веса остатка . . . . .              | 6,63  |
| от веса древесины . . . . .            | 3,86  |
| Пентозаны:                             |       |
| от веса остатка . . . . .              | 12,65 |
| от веса древесины . . . . .            | 7,36  |
| Метоксил:                              |       |
| от веса остатка . . . . .              | 2,35  |
| от веса древесины . . . . .            | 1,37  |
| Остаток древесины в % от древесины . . | 58,20 |

Из этих данных видно, что после делигнификации диоксаном оставшийся неэкстрагированным лигнин составлял по весу всего 3,86% от исходной буковой древесины. Остаток метоксила составлял от веса древесины 1,37%. Отдельные определения метоксильных групп в исходной древесине бука (экстрагированной водой и эфиром) показали 6,7%  $\text{OCH}_3$  как среднее из трех определений. Значительная часть пентозанов не была удалена из остатка древесины 28-часовой экстракцией диоксаном в присутствии 0,12%  $\text{HCl}$ , что также видно из данных, приведенных на стр. 9.

Желая установить баланс метоксильных групп, находящихся в «сыром лигнине», в нерастворившемся в диоксане остатке буковой древесины и в оставшихся в растворе в диоксане не высаживаемых эфиром продуктах, мы несколько подробнее изучили фракцию, оставшуюся в растворе. По разности можно было рассчитать, что в диоксане осталось невысаженным 22,5% от веса исходной буковой древесины<sup>1</sup>, найдено же было после испарения эфира и отгонки диоксана в вакууме 23,4% плотного остатка, представляющего темный, несколько пластичный, даже после сушки при 105°, продукт. Ниже приведена весьма краткая характеристика растворимых в диоксане, но не высаживаемых эфиром продуктов. Все цифры пересчитаны в конечном счете на вес исходной древесины бука, причем плотный остаток после отгонки диоксана и определения выхода экстрагировался горячей водой, затем 5 час. кипятился с 3%-ной серной кислотой с целью дополнительного гидролиза (две последовательные экстракции). В полученных фракциях определялся выход и процента метоксила.

|                                                                                                                           |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Выход сухого остатка:                                                                                                     |       |
| по расчету (в % от веса древесины) . .                                                                                    | 22,50 |
| по весовому определению (в % от веса древесины) . . . . .                                                                 | 23,40 |
| Из этого количества не растворилось в воде и 3%-ной серной кислоте (в % от веса древесины) . . . . .                      | 5,60  |
| Перешло в раствор при двух последовательных экстракциях: водой и 3%-ной серной кислотой (в % от веса древесины) . . . . . | 17,70 |

<sup>1</sup> Экстрагированной водой и эфиром.

|                                                                                 |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Найдено метоксила в части, не растворимой в воде и 3%-ной серной кислоте:       |       |
| в % от веса продукта . . . . .                                                  | 20,64 |
| в % от веса древесины . . . . .                                                 | 1,17  |
| Найдено метоксила в части растворимой в воде и 30%-ной серной кислоте суммарно: |       |
| в % от веса вещества . . . . .                                                  | 10,84 |
| в % от веса древесины . . . . .                                                 | 1,91  |

Общее количество метоксильных групп, оказавшихся в не высаживаемой из диоксана фракции, следовательно составило  $(1,18 + 1,91) = 3,09\%$ . На основании всех приведенных выше данных общее распределение метоксильных групп при выделении лигнина из буковой древесины диоксаном представляется в следующем виде:

|                                                           |      |
|-----------------------------------------------------------|------|
| Найдено $\text{OCH}_3$ в % от веса древесины:             |      |
| В «сыром лигнине» . . . . .                               | 3,14 |
| в нерастворившемся в диоксане остатке древесины . . . . . | 1,37 |
| в не высаживаемых из диоксана веществах                   | 3,09 |
| Всего . . . . .                                           | 7,60 |

Непосредственное определение метоксильных групп в экстрагированной водой и эфиром древесине бука дало 6,7% как среднее из определений. Возможно, что небольшое увеличение процента метоксильных в выделенных диоксаном веществах объясняется легким, частичным расщеплением диоксана при нагревании в присутствии 0,1%  $\text{HCl}$ . Образующиеся малые количества гликоля, возможно, реагируют поверхностно с лигнином, пептизируя его. Определение метоксильных групп при помощи иодистоводородной кислоты должно давать в последнем случае несколько преувеличенные результаты вследствие редуцирующего действия  $\text{HJ}$  на группы  $\text{CH}_2\text{J} - \text{CH}_2\text{OH}$ .

Лигнин, выделенный из древесины бука диоксаном, даже после обработки горячей водой для удаления углеводных примесей полностью растворяется в швейцеровом реактиве, если только он осторожно высушен. При подкислении медно-аммиачного раствора лигнин выпадает в виде мелкозернистого коллоидного осадка. Отмытый водой, этот лигнин обнаруживает сравнительно малую редуцирующую способность.

### Заключение

В настоящей работе удалось показать извлечение диоксаном (в присутствии 0,12%  $\text{HCl}$ ) в очень мягких условиях из древесины бука своеобразного комплекса веществ, в основных чертах сходного с аналогичным комплексом, извлеченным нами раньше из древесины ели. Значительное содержание (37,4%) в этом комплексе продуктов, растворимых в воде, содержащих 10,8% метоксильных групп, присутствие среди растворимых в воде продуктов большого количества веществ, дающих фурфурол (47,8% «пентозанов»), и высокая редуцирующая способность этих продуктов дают основание предполагать, что сюда входят частью углеводы, частью вещества, обычно относимые нами к лигнину. Только дальнейшее тщательное исследование должно показать, насколько в данном случае может идти речь о нахождении среди этой смеси продуктов деструкции метилированных углеводов. Метилпентоз среди них не было найдено.

<sup>1</sup> Н. И. Никитин и Руднев. Журнал прикл. химии 8, 1024 (1935).



При делигнификации диоксаном древесины бука получается также и совершенно нерастворимый в воде продукт (собственно лигнин), и притом в значительно большем количестве. Состав нерастворимой в воде части лигнина бука совпадает с составом обычного букового лигнина, выделенного при обычной температуре методом Вильштеттера. Подобное же обстоятельство установлено было нами ранее и для обработанного горячей водой лигнина, выделенного диоксаном из древесины ели. Нерастворимая часть лигнина бука и ели не обнаруживает способности к гидролизу и сравнительно слабо редуцирует раствор Фелинга. Этими данными подтверждается существование лигнина в древесине как совершенно особого вещества, или смеси особых веществ, по своим свойствам совершенно не похожих на метилированные углеводы (гемиллюлозы), «метилированный ангидрид глюкозы» и т. п.

Цикловые длительные экстракции древесины ели холодной разбавленной щелочью, реактивом Швейцера и метанолом показали, что при этом повторном способе обработки экстрагируется более 25% всего «лигнина», в то время как остальной его части не удается удалить. Обратное выщаживание экстрагированных веществ подкислением реактива Швейцера показало, что среди них действительно имеются вещества, содержащие метоксил, но природу их пока не удалось установить.

Своеобразный ход растворения древесины ели при указанных цикловых обработках характеризуется тем, что состав нерастворившегося остатка (около 50%) сравнительно немного отличается по содержанию углерода и водорода от исходной древесины ели, в то время как содержание метоксильных групп в остатке значительно увеличивается.

## Определение упругости паров изоборнеола

(Из работ Ленинградского научно-исследовательского лесохимического института)

М. А. Грехнев  
ЛенНИЛХИ

Постоянная работа с изоборнеолом требовала от нас знания упругости его паров при температурах главным образом выше 100° Ц. Ввиду отсутствия необходимых данных в литературе мы предприняли самостоятельное изучение этого вопроса, чему и посвящается данная статья.

Для ознакомления с методикой изучения упругости паров твердых веществ и выбора самого метода предварительно были просмотрены исследования подобного же характера в отношении камфары; например труды Аллена (Allen), Датена (P. Datin), Рамзая и Юнга (Ramsay и Joung) и Ванстона (Vanstane), которые мы могли иметь в своем распоряжении.

Указанные авторы для изучения упругости паров камфары применяли два способа: метод испарения и метод барометрический.

При методе испарения некоторое количество газа (чаще всего воздуха) медленно просасывается при определенных температурах через сосуд с исследуемым веществом; после определенного промежутка времени сосуд взвешивается, и по убыли в весе взятого вещества вычисляется упругость паров изучаемого вещества при соответствующей температуре. Для расчета пользуются формулой:

$$p = K \frac{mT}{MV},$$

где:

- T — абсолютная температура, соответствующая температуре опыта;
- M — молекулярный вес изучаемого вещества;
- m — количество вещества, перенесенное газом;
- V — объем пропущенного газа;
- K — константа, определяемая из величины экспериментальных ошибок.

Барометрический метод состоит в измерении разностей уровней ртути двух барометрических трубок, окруженных парами жидкостей, кипящих

при определенных температурах, причем одна из трубок представляет обыкновенный ртутный барометр, а во вторую помещается над ртутью исследуемое вещество, упругость паров которого и создает разность уровней ртути, измеряемой катетометром.

Датен<sup>1</sup> обратил внимание, что величины упругостей паров камфары, найденные Алленом по методу испарения и Рамзая и Юнгом по барометрическому, отличаются друг от друга.

Аллен<sup>2</sup> нашел, что упругость паров камфары: при 20° равна 0,15 мм, при 40° равна 0,60 мм, при 65° равна 3,40 мм.

Рамзай же и Юнг<sup>3</sup> дали следующие цифры: при 20°—1 мм, при 41°—1,7 мм, при 62,5°—5,9 мм, при 68,9°—7,2 мм.

Это побудило Датена проверить еще раз точность метода испарения и сравнить его результаты с данными барометрического метода.

В результате своих исследований он пришел к следующему:

1. Метод испарения более пригоден к измерениям низких давлений, чем барометрический метод.

2. По мере того как увеличивается величина упругости паров, барометрический метод позволяет получить все возрастающую точность.

3. Для того чтобы получить более точные результаты по методу испарения, газ (или воздух) должен пропускаться над изучаемым веществом наиболее продолжительное время (от 5 до 20 час.). Метод оправдывается только в этом последнем случае.

Нам необходимо было получить величину упругостей паров изоборнеола в температурном интер-

<sup>1</sup> Ann. de Physique, V, 218 - 240 (1916).

<sup>2</sup> Journ. of the Chem. Soc., 77; 413 (1900).

<sup>3</sup> Philosoph. trans. of the Roy. Soc. of L. 175, 37 (1884).



вале между 100 и 200° Ц. Поэтому на основании выводов Датена решили применить барометрический способ, воспользовавшись аппаратом, описанным Ванстоном<sup>1</sup> (рис. 1).

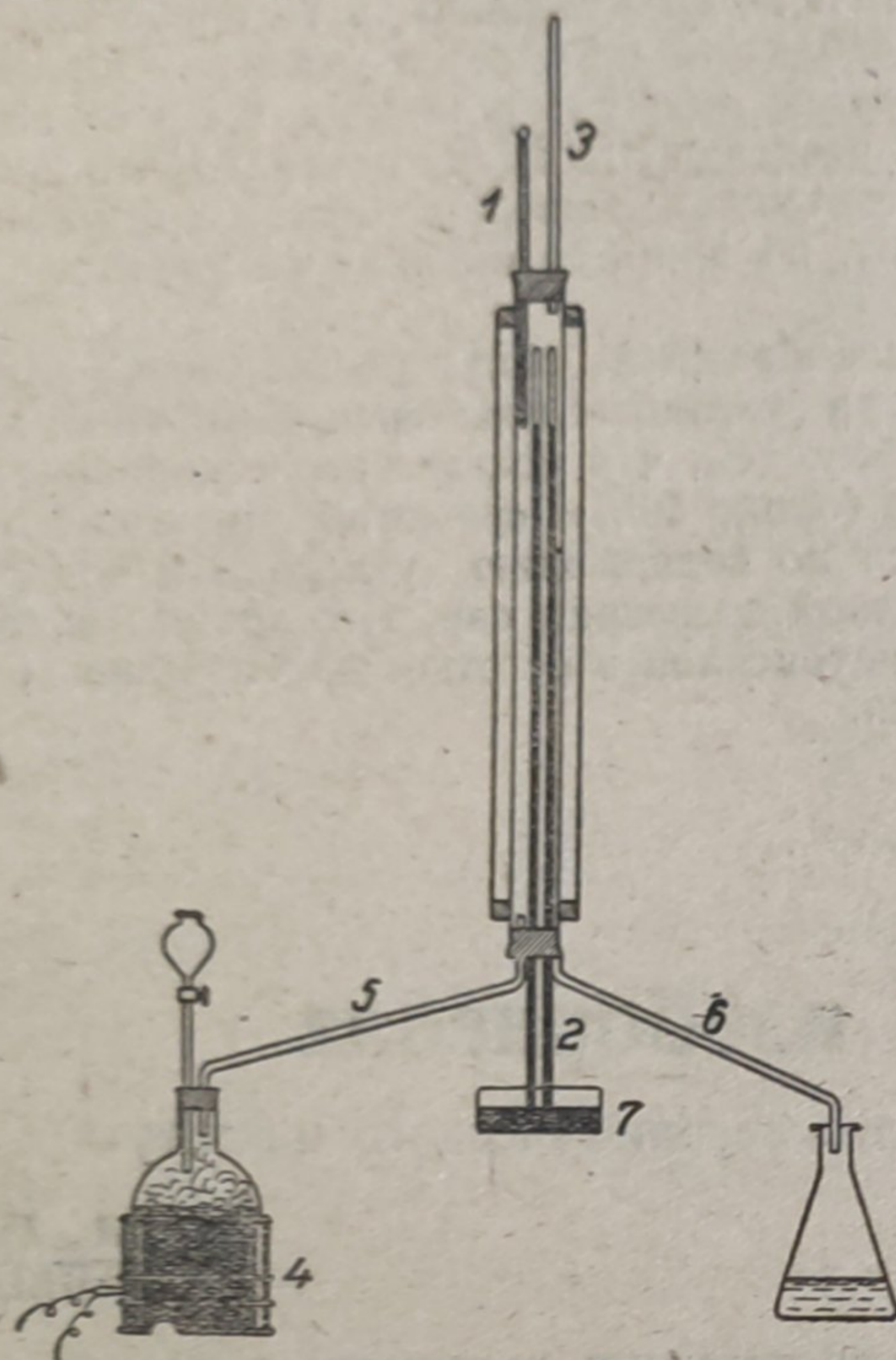


Рис. 1. Схематический чертеж аппарата для определения упругости пара изоборнеола: 1—термометр; 2—трубка со ртутью; 3—трубка-холодильник; 4—электрическая плитка; 5—трубка для ввода паров; 6—трубка для вывода конденсата; 7—сосуд со ртутью

Две барометрические толстостенные трубки 10 мм в диаметре, длиной 80—85 см, заполняются тщательно очищенной ртутью и ставятся в перевернутом положении в сосуд с ртутью. В одну из трубок вводится небольшой кусочек изоборнеола.

Обе трубки пропускаются через одну и ту же пробку, которая располагается на расстоянии 45—50 см от верхнего запаянного конца трубок и закрепляется зажимом на железном штативе. На эту же пробку надевается более широкая стеклянная трубка диаметром 4—5 см и длиной 55—60 см. Верхний конец ее закрывается второй пробкой с термометром и вертикальной узкой трубкой в качестве холодильника. В нижнюю пробку кроме того вставляются еще две изогнутые узкие трубки: одна для ввода паров кипящих жидкостей, вторая для вывода конденсата.

Когда таким образом прибор собран, к первой из только что упомянутых изогнутых трубок присоединяется колба с жидкостью, обладающей постоянной точкой кипения, и нагревается на электрической плитке. Когда температура паров внутри аппарата вполне установится, отсчитывают по катетометру разность уровней ртути и получают ве-

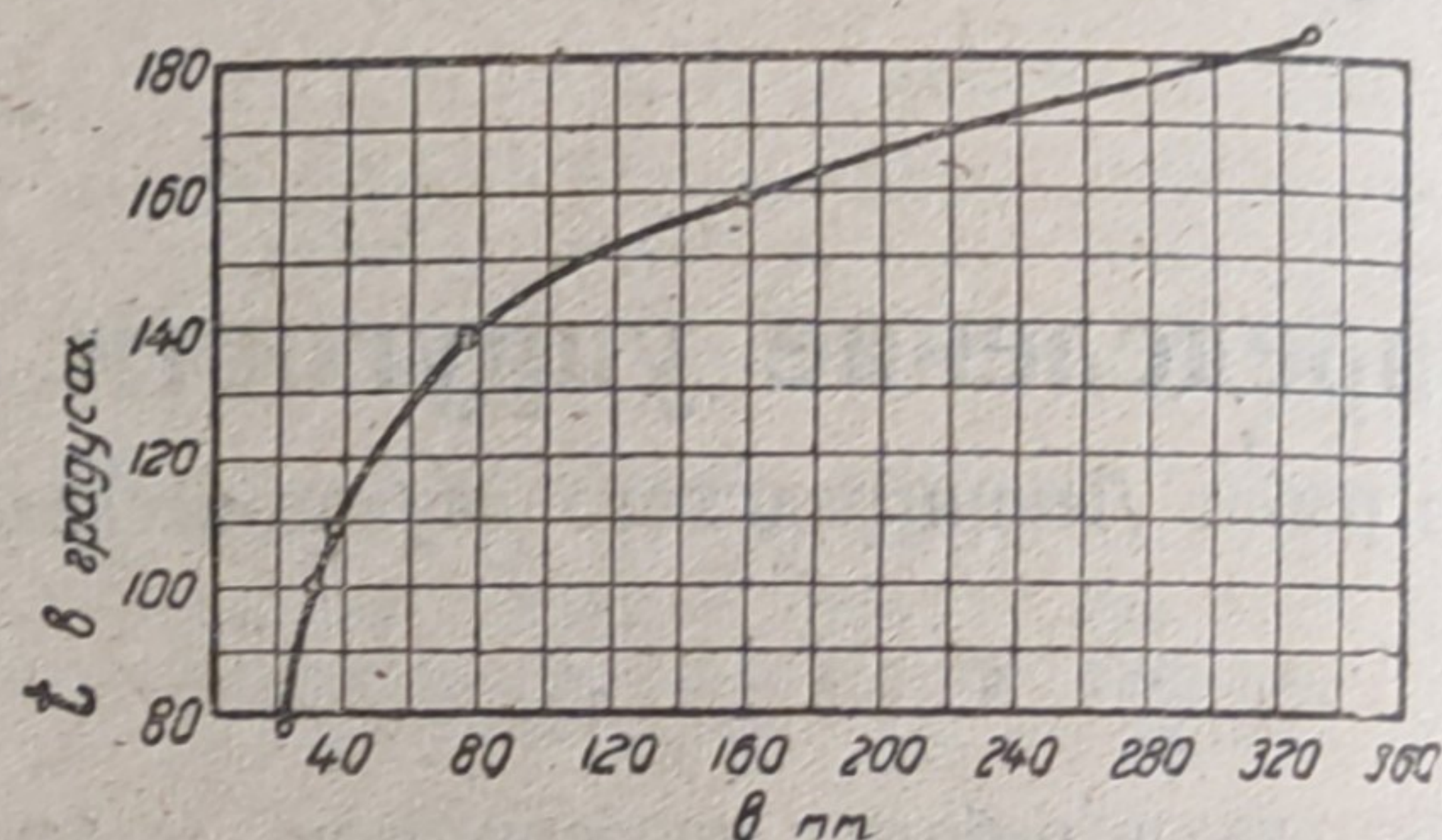


Рис. 2. Кривая упругости паров изоборнеола

личину упругости пара изоборнеола при температуре паров кипящей жидкости.

Нами определена упругость паров изоборнеола для шести точек: при 78° Ц давление пара равно 23,8 мм, при 100° — 30,2 мм, при 109° — 38,1 мм, при 138° — 76,2 мм, при 159° — 149,1 мм, при 183,4° — 328,6 мм.

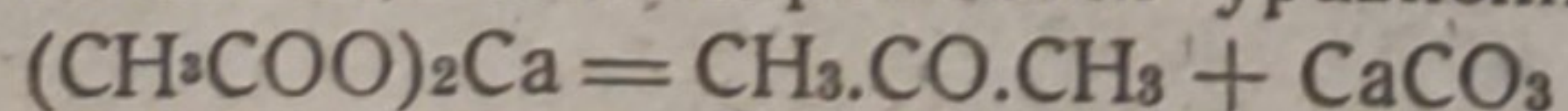
По этим данным получили следующую кривую упругости паров изоборнеола (рис. 2).

## Получение ацетона из водных растворов уксусной кислоты

(Институт чистых реактивов)

Б. П. Ершов и В. Л. Придорогин

Метод получения ацетона перегонкой уксуснокислых солей, известный с 1732 г., еще до настоящего времени является самым распространенным. Значительное количество ацетона получается сухой перегонкой уксуснокислого кальция, так называемого древесного порошка. Процесс образования ацетона выражается уравнением.



и протекает при температуре 400°. Но выхода при работе не превышают 65—70%.

<sup>1</sup> Journ of the Chem Soc., 97, 429 (1911).

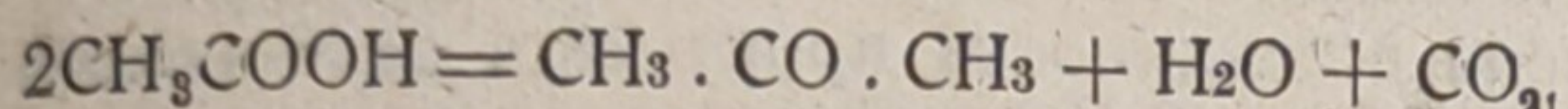
Вторым, получившим свое развитие недавно, методом получения ацетона является метод, основанный на том, что под влиянием определенных видов микроорганизмов крахмал превращается в ацетон. Практическое применение брожения для получения ацетона началось с 1912 г., и с начала империалистической войны этим методом получались огромные количества ацетона. Несмотря на то, что исходными материалами для получения ацетона могут служить различные виды злаков, содержащие крахмал, однако на практике пользуются исключительно кукурузой, в виду того, что



она содержит достаточное количество азотистых соединений, необходимых для успешного течения процесса.

Интересны опыты получения ацетона из карбида кальция через ацетилен и ацетальдегид, сводящиеся в конечном счете к получению ацетона из уксусной кислоты. Работы Н. Д. Зелинского, М. И. Ушакова, Михайлова и Арбузова<sup>1</sup> по превращению ацетилена и уксусного альдегида в ацетон дают возможность утверждать, что налаживание производства ацетона этим путем не вызовет больших затруднений. Ацетон может быть получен и непосредственно из уксусной кислоты, как это показали работы Sguibb, вызвавшие дальнейшие исследования в этом направлении.

Работ по изысканию лучших катализаторов и лучших условий для образования из уксусной кислоты ацетона вместе с патентами насчитывается больше 50. Эта простая реакция, которая должна протекать по следующей схеме



довольно заманчива и привлекает большое количество исследователей. Однако, несмотря на большое количество работ в этом направлении, эта реакция при промышленном ее осуществлении встречается с большими затруднениями: неполное превращение кислоты в ацетон, побочные реакции и образование этана.

Перед нами была поставлена задача найти наиболее дешевый и наиболее эффективный метод получения ацетона из слабых, не более 20%-ных растворов уксусной кислоты, образующихся при ацелировании и при укреплении кислоты разгонкой ее растворов. Работ со слабыми растворами кислоты никто не вел. Мысль о превращении слабых растворов кислоты в ацетон у нас возникла при ознакомлении с американскими и австрийскими патентами 1048814, 61182, по которым пары уксусной кислоты вместе с водяным паром пропускаются через кокс при температуре 350—450°.

<sup>1</sup> „Ж. Х. П.“ 7—63, 1933.

Нами проведены опыты с катализаторами: кокс, древесный уголь, активированный уголь, чугунные стружки, глинозем, уксуснокислый кальций, окись тория, медь, цинковая пыль, обломки глиняной посуды из красной глины, пемза, окись, марганца.

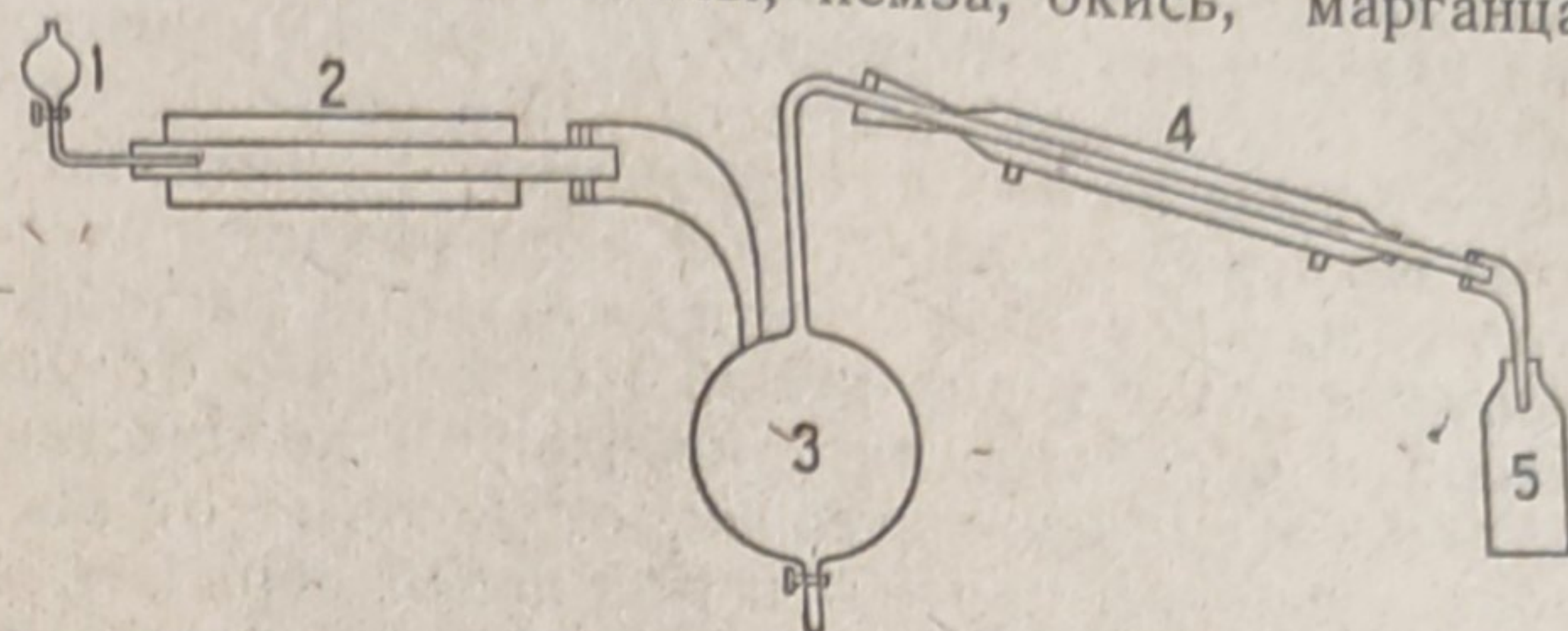


Рис. 1. 1—воронка; 2—электропечь с вставленной железной трубкой (диам. 1,5 см), заполненной на 65 см длины катализатором; 3—конденсатор; 4—холодильник; 5—приемник.

Употреблялись также смешанные катализаторы: железо-марганцевый, окись цинка—железа, окись цинка—хрома, окись цинка—окись марганца, уксуснокислый торий и уксуснокислый титан на обломках изделий из красной глины. С каждым из вышеуказанных катализаторов проводилось 4 опыта с одной и той же скоростью пропускания 20%-ного раствора уксусной кислоты. Каждый раз пропускалось 100 см<sup>3</sup> раствора. Аппаратура была собрана в таком виде, как она показана на рисунке.

Полученный в приемнике 5 ацетон сушился поташем, перегонялся и определялся при помощи реакции с солянокислым гидроксиламином (взвешивание получаемого ацетоксида и введение поправочного коэффициента 1,057, установленного Marasco<sup>1</sup>). Результаты опытов сведены в табл. 1, выход ацетона показан в процентах от теоретического.

В результате этих опытов оказалось, что лучшими катализаторами для превращения слабых водных растворов уксусной кислоты при температуре, не превышающей 400°, являются уксуснокис-

<sup>1</sup> „Ind. and Eng. Chem.“, 8, 711.

Таблица 1

| Наименование катализатора                 | Процент образования ацетона |       |       |       | Характерный отход после контактирования              |
|-------------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|------------------------------------------------------|
|                                           | 250°                        | 300°  | 350°  | 400°  |                                                      |
| Обломки глиняной посуды . . . . .         | 0                           | 0     | 0     | Следы | Газ; по вскрытии трубки весь катализатор забит сажей |
| Пемза . . . . .                           | 0                           | 0     | 0     | Следы | Уксусная кислота                                     |
| Окись цинка—окись марганца . . . . .      | 0                           | 0     | 0     | Следы |                                                      |
| Медь . . . . .                            | 0                           | 0     | Следы | Следы | Газ и уксусная кислота                               |
| Древесный уголь . . . . .                 | 0                           | Следы | 2     | 5     | Много газа                                           |
| Активированный уголь . . . . .            | 0                           | 0     | Следы | 8     | То же                                                |
| Окись цинка—окись хрома . . . . .         | 0                           | 0     | 0     | 10    |                                                      |
| Кокс . . . . .                            | 0                           | Следы | 2     | 10,7  | Не разлож. кислота                                   |
| Окись марганца . . . . .                  | 0                           | Следы | 6     | 18    |                                                      |
| Окись железа—окись марганца . . . . .     | 0                           | 0     | 10    | 23    |                                                      |
| Чугунные стружки . . . . .                | 0                           | Следы | 7     | 15    | Этан и другие газы                                   |
| Глинозем . . . . .                        | Следы                       | 10    | 18    | 23    |                                                      |
| Окись цинка—пемза—окись железа . . . . .  | Следы                       | 10    | 20    | 27    |                                                      |
| Уксуснокислый кальций . . . . .           | Следы                       | 20    | 25    | 35    | Уксусная кислота                                     |
| Окись тория . . . . .                     | 2                           | 13    | 16    | 20    |                                                      |
| Цинковая пыль . . . . .                   | 3                           | 7     | 10    | 20    |                                                      |
| Уксуснокислый титан на черепках . . . . . | Следы                       | 12    | 35    | 68    | Большое количество газа                              |
| Уксуснокислый торий на черепках . . . . . | 5                           | 38    | 82    | 71    |                                                      |



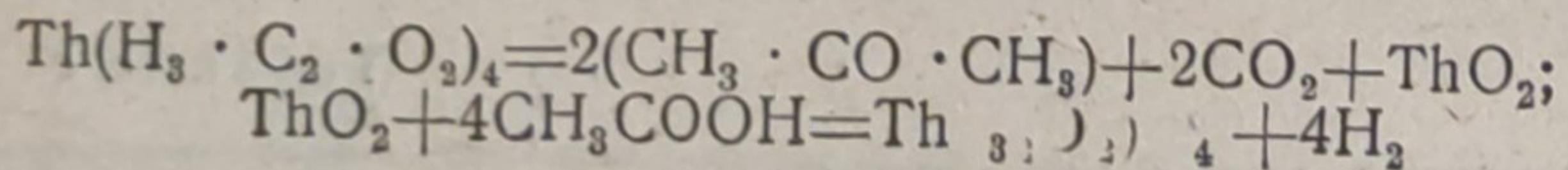
лый торий и уксуснокислый титан на носителе (глиняные черепки).

В дальнейшем работа велась в направлении уточнения режима работы контактной печи с катализатором — уксуснокислый торий на черепках из изделий красной глины. Катализатор приготовлялся следующим образом: глиняный черепок измельчался на кусочки диаметром 1—2 мм, которые погружались в 15%-ный раствор азотнокислого тория. Через двое суток пропитанные раствором азотнокислого тория кусочки отделялись от раствора и обрабатывались небольшим количеством 15%-ного аммиака; кусочки, отделенные от раствора, сушились при 80° и под конец обрабатывались 80%-ной уксусной кислотой и сушились при 100°. Обработанные таким образом кусочки глиняных изделий плотно загружались в трубку диаметром 1,5 см, слоем в 65 см (120—130 г с содержанием около 15%-ного уксуснокислого тория). Анализ опытов, сведенных в табл. 2, показывает, что максимальные выходы ацетона получаются при температуре 350—375° при пропускании 20-ного водного раствора кислоты со скоростью 200 см<sup>3</sup> в час.

Таблица 2  
Выход ацетона в %

| Пропущено раствора уксусной кислоты в 1 ч, в г | 300° | 325° | 350° | 375° | 400° | 425° |                                                           |
|------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------------------------------------------------|
| 50                                             | 22   | 29   | 26   | 16   | —    | —    | Большое количество неопределенных газообразных соединений |
| 100                                            | 25   | 36   | 41   | 30   | —    | —    |                                                           |
| 150                                            | 30   | 51   | 63   | 60   | 29   | —    |                                                           |
| 175                                            | 35   | 58   | 78   | 75   | 50   | 33   |                                                           |
| 200                                            | 40   | 60   | 86   | 83   | 65   | 38   |                                                           |
| 250                                            | 31   | 43   | 65   | 76   | 80   | 50   |                                                           |

Все приведенные опыты дают возможность предположить, что реакция образования ацетона идет следующим образом:



Эта реакция указывает на то, что в конечном счете окись тория является катализатором. Почему же окись тория не дает таких результатов, какие дает уксуснокислый торий? Разность в выходах здесь можно объяснить только предположением, что активность окиси тория сильно увеличивается в момент образования. Нами были проведены следующие опыты: печь с трубкой, содержащей катализатор, в течение некоторого времени держалась нагретой до 350 и 375°, и только после разложения уксуснокислого тория попускался раствор кислоты, и в результате выхода ацетона снижались до 15—20%, т. е. были равны выходам, полученным при чистой окиси тория. Печь с железной трубкой диаметром 1,5 см в течение 6 час. непрерывной работы пропускала 1 200 см<sup>3</sup> раствора и давала после очисток и перегонок безводного ацетона 108—114 г. (выход 90,7—95,0%).

В заключение были проведены опыты с печью, в которой было вставлено 5 трубок диаметром 1,5 см каждая с одним входом и выходом. Эта печь давала возможность пропускать за 6-часовую работу 7 000—8 500 см<sup>3</sup> раствора и получать 640—680 г безводного ацетона. С этой печью было проведено 4 опыта.

1-й опыт — пропущено 7 200 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора уксусной кислоты, получено 818,45 г водного ацетона, содержащего 20% воды.

2-й опыт — пропущено 9 000 см<sup>3</sup> раствора ацетона, получено 969 г с 25% воды.

3-й опыт — пропущено 7 200 см<sup>3</sup> раствора, получено 815 г ацетона с содержанием 16% воды.

4-й опыт — пропущено 7 500 см<sup>3</sup> раствора, получено 869 г ацетона с содержанием 18% воды.

Все эти опыты показали, что после конденсатора 3 в приемник 5 попадает ацетон с содержанием от 16 до 25% воды. Все количество полученного водного ацетона

$$818,45 + 969 + 815 + 869 = 3471 \text{ г}$$

перегнано с дефлегматором, высушено и снова перегнано. Получено 2 777 г. безводного ацетона. Выход составил 90,2% на взятую кислоту.

Вся проведенная работа дает возможность утверждать, что получение ацетона из слабых водных растворов уксусной кислоты в большом производстве при использовании теплоты отходящих топочных газов вполне возможно и рентабельно.

## К вопросу о физико-химических свойствах сульфитных щелоков и лигносульфоновых кислот

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

С. Авербух и К. Жигач

Настоящая работа имела своей задачей изучить: а) физико-химические и коллоидные свойства сульфитных щелоков и лигносульфоновых кислот и б) возможность очистки их физико-химическими методами.

К основным коллоидно-физико-химическим методам очистки можно отнести вымораживание, высаливание, адсорбцию, диализ с последующим электродиализом, а также в случае коллоиднорастворимых веществ — электрофорез.

Мы решили остановиться только на изучении процессов адсорбции, высаливания и частично электрофореза, ис-

пользуя при этом широко кондуктометрический и электрометрический методы анализа с целью выяснения влияния содержания кислоты и pH среды на свойства сульфитных щелоков. Изучение диализа с последующим электродиализом нами преднамеренно опущено, так как подробное исследование этого процесса было проведено Замеком и Рибариком.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Samec u. Ribareck, Kol. ch. 13, 27, 157 (1927).



## Электрофорез

В литературе часто встречаются высказывания многих исследователей о том, что сырой щелок представляет собой коллоидный раствор. Естественно в первую очередь необходимо было изучить электрические свойства щелока. Электрофоретические исследования производились в приборе Кена (рис. 1).

Пятикратно выпаренный сырой щелок помещался в прибор; поверх щелока в обоих коленах в качестве промежуточной жидкости наливалась дистиллированная вода. Опыт продолжался 6 час. при напряжении тока в 120 в.

Обычно в окрашенных коллоидных растворах наблюдается опускание уровня раздела между водой и окрашенной жидкостью в одном колене прибора и поднятие уровня в другом. Несколько отличается картина, наблюдаемая при исследовании сульфитных щелоков. По мере пропускания тока в колене катодного пространства в том месте, где окрашенный раствор граничил с промежуточной жидкостью, постепенно накапливался светложелтый осадок. Через 2½—3 часа накопление осадка заканчивалось, и только тогда начиналось опускание окрашенного раствора щелока. В зависимости от продолжительности пропускания тока образовывался различной толщины светлый слой жидкости между осадком и опускающимся уровнем окрашенного щелока. В то же время в анодном пространстве щелок не перемещался; вместо этого наблюдалось постепенное потемнение одновременно всей промежуточной жидкости анодного пространства до темнокоричневого цвета, кроме того в анодном пространстве в зависимости от продолжительности опыта образовался различной толщины светлый слой между начальным положением уровня щелока и окрашивающейся электродной жидкостью.

На рис. 1 приведен сделанный через 5 час. после начала опыта фотографический снимок прибора Кена с исследуемым щелоком. Здесь мы имеем от *a* до *b* слой осадка, от *b* до *c* — светлый слой катодного пространства, от *c* до *d* — раствор щелока, от *d* до *e* — светлый слой анодного пространства; выше *e* расположена потемневшая в процессе электрофореза промежуточная жидкость анодного пространства, а выше *a* — промежуточная жидкость катодного пространства.

Выделяющийся в процессе электрофореза осадок содержит до 60% гидроокиси кальция.

Что же касается потемнения электродной жидкости анодного пространства, то вероятнее всего оно вызывается окислительными процессами. Все эти процессы затевают электрофорез, но все же, исходя из того, что: а) электродная жидкость катодного пространства остается после опыта прозрачной; б) в катодном пространстве наблюдается опускание окрашенного слоя щелока, мы склонны сделать заключение, что коллоиды в сульфитноцеллюлозном щелоке заряжены отрицательно.

Аналогичные явления наблюдаются при электрофорезе диализованного щелока, но с той только разницей, что в катодном пространстве вместо сплошного осадка появляется лишь муть. Этого естественно было ожидать, так как раствор диализованного щелока значительно разбавлен по сравнению с натуральным, к тому же часть солей кальция была удалена в процессе диализа.

## Адсорбция

Изучение адсорбции на различных адсорбентах было поставлено с целью выяснения возможности а) применения этого метода для очистки сульфитных щелоков от примесей; б) в случае избирательной адсорбции лигно-

сульфоновых кислот использовать метод адсорбции для их разделения.

Рассмотрим сначала результаты, полученные при изучении процесса адсорбции на животном угле и силикагеле из растворов натурального щелока.

Колба с 100 см<sup>3</sup> щелока и 5 г адсорбента помещалась в термостат. Через 4 часа определялись в растворе содержание сухого вещества, зола, электропроводность и изменение цветности.

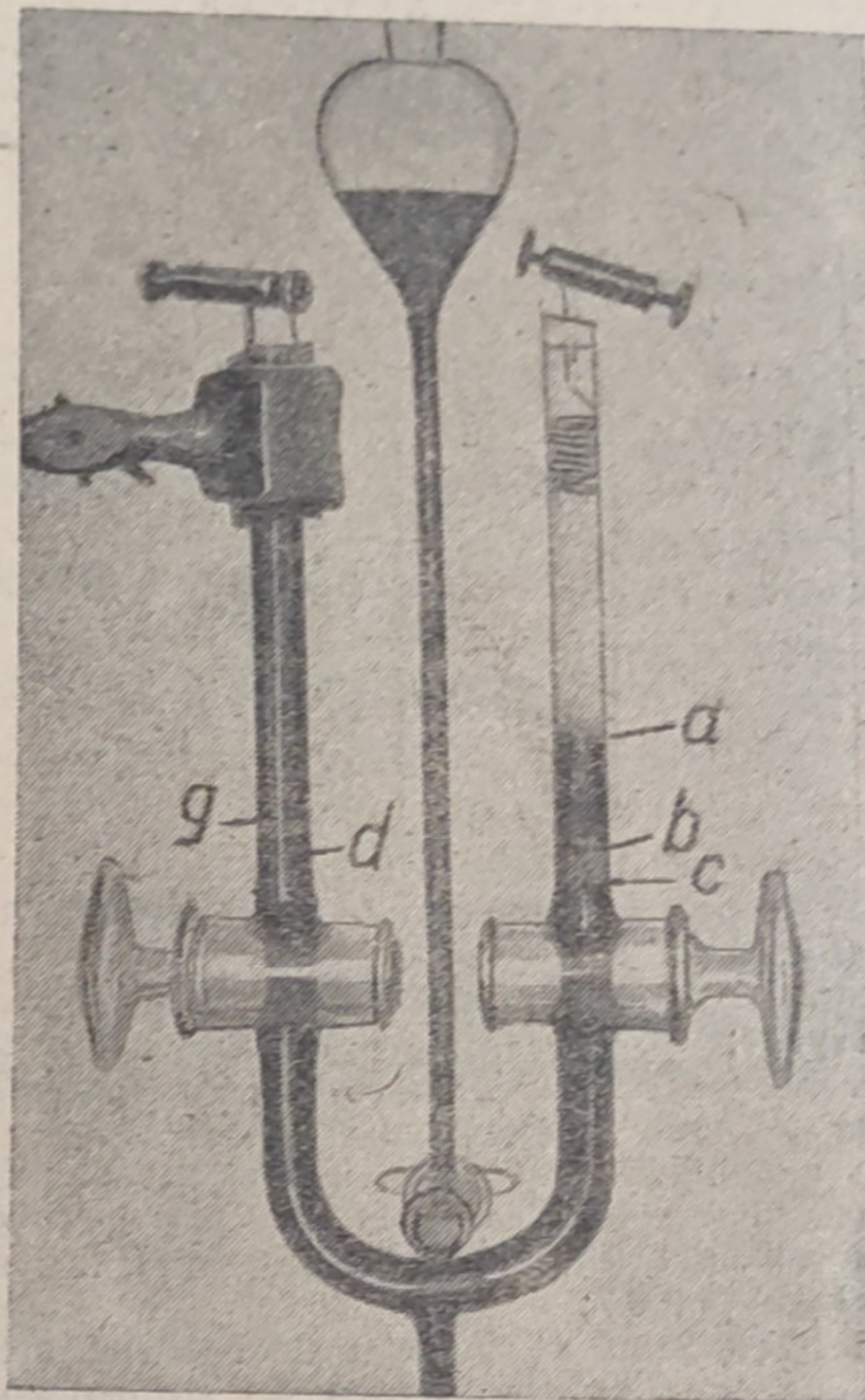


Рис. 1. Прибор Кена

Сопоставляя данные, полученные при определении удельной электропроводности щелока и содержания в нем сухого вещества до и после адсорбции на животном угле и силикагеле (табл. 1), приходим к следующему заключению:

а) органическая часть щелока заметно адсорбируется на животном угле и практически не адсорбируется на силикагеле;

б) уменьшение электропроводности в обоих случаях очевидно вызвано частичной адсорбцией летучих кислот (сернистой кислоты, уксусной и др.).

На основании наблюдавшегося изменения цветности нельзя сделать определенных выводов, так как цветность зависит не только от концентрации щелока, но и от pH среды.

Изучению физико-химических свойств лигносульфоновых кислот предшествовала очистка щелока от посторонних примесей. Это достигалось продолжительным диализом (30 дней).

Диализатор представлял собой квадратную банку, в которой помещалось 7 стеклянных рамок, обтянутых пергаментными мешками. В таком диализаторе можно было

Таблица 1

| Показатели                              | Содержание сухого вещества в 100 см <sup>3</sup> раствора | Изменение содержания сухого вещества в % | Удельная электропроводность при 20° | Изменение удельной электропроводности в % | Изменение цветности в % |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|
| До адсорбции . . . . .                  | 9,706                                                     | —                                        | 0,01025                             | —                                         | —                       |
| После адсорбции на угле . . . . .       | 8,946                                                     | 7,8                                      | 0,00723                             | 29,2                                      | от 9 до 11              |
| После адсорбции на силикагеле . . . . . | 9,617                                                     | 0,9                                      | 0,00887                             | 13,4                                      | от 4 до 5               |



одновременно диализовать до 5 л раствора натурального щелока.

Адсорбция из растворов диализованного щелока изучалась на угле, силикагеле и кизельгуре. Так как щелока вследствие диализа разбавлялся в 13 раз, то брали на 100 см<sup>3</sup> раствора вместо 5 г адсорбента только 2.

Таблица 2

| Показатели                            | Содержание сухого вещества в 100 см <sup>3</sup> раствора | Изменение содержания сухого вещества в % | Удельный электропроводн. при $\approx 20^\circ$ | pH   |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|
| До адсорбции . . .                    | 0,731                                                     | —                                        | $3,16 \cdot 10^{-4}$                            | 3,08 |
| После адсорбции на угле . . . . .     | 0,684                                                     | 6,4                                      | $3,18 \cdot 10^{-4}$                            | 6,06 |
| После адсорбции на силикагеле . . . . | 0,738                                                     | (-0,96)                                  | $3,12 \cdot 10^{-4}$                            | 3,82 |
| После адсорбции на кизельгуре . . . . | 0,739                                                     | (-1,1)                                   | $3,08 \cdot 10^{-4}$                            | 6,72 |

Полученные результаты (табл. 2) приводят нас к следующим выводам:

а) органическая часть щелока заметно адсорбируется только на угле;

б) удельная электропроводность диализованного щелока во всех случаях изменяется незначительно;

в) после адсорбции на угле и кизельгуре происходит резкое увеличение pH щелока: на угле от pH 3,08 до адсорбции до pH 6,06 после адсорбции; на кизельгуре от pH 3,08 до pH 6,7;

г) после адсорбции на угле и кизельгуре щелок изменяет свой цвет от светложелтого до коричневого.

Таким образом в части адсорбции органических веществ (нелетучих) имеется полная аналогия с результатами адсорбции недиализованного щелока на тех же адсорбентах. Естественно, что возникла необходимость выяснить причины, вызывающие резкое повышение pH. Поэтому прежде всего пришлось установить, не связан ли этот эффект с щелочным характером самих адсорбентов. Опыты по измерению pH бидистиллята до и после кипячения с соответствующим количеством адсорбента показали, что кизельгури имеет нейтральный характер, а уголь слабощелочной (вода после кипячения с углем имела pH 7,09).

После этих предварительных исследований для объяснения наблюдаемого в процессе адсорбции повышения pH

можно было высказать некоторые соображения, смысл которых заключается в следующем:

а) так как удельная электропроводность диализованного щелока во много раз превышает электропроводность дистиллированной воды, то поэтому, возможно, изменение pH связано с тем, что при диализе не удаляются все посторонние кислоты (уксусная,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$  и др.), которые затем практически полностью поглощаются адсорбентами;

б) второе предположение исходит из возможности поглощения легко отщепляемой  $SO_2$ . Это допущение позволяет более убедительно объяснить потемнение щелоков после адсорбции.

В соответствии с этим в дальнейшем были поставлены исследования по изучению изменения содержания серы в диализованном щелоке<sup>1</sup> при адсорбции. Как показали опыты, при адсорбции поглощается от 10 до 12% серы (очевидно находящейся в растворе в виде  $SO_2$ ). Количество общей серы снижается от 6,72 до 6,02% (в пересчете на 100 г сухого вещества), что видно из следующих данных:

|                                                                                        |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Содержание сухого вещества в 100 см <sup>3</sup> диализованного раствора . . . . .     | 0,743 |
| Содержание серы в % по отношению к сухому остатку: до адсорбции . . . . .              | 6,72  |
| после адсорбции на кизельгуре . . . . .                                                | 6,02  |
| Уменьшение содержания серы в % после адсорбции по отношению к начальной сере . . . . . | 11,6  |
| pH диализ. щелока:                                                                     |       |
| до адсорбции . . . . .                                                                 | 3,08  |
| после адсорбции . . . . .                                                              | 6,72  |
| pH до адсорбции вычислен . . . . .                                                     | 2,83  |

Если предположить, что адсорбировалась лишь та сера, которая находилась в диализованном щелоке в виде сернистой кислоты, то, сделав допущение, что лигносульфоновые кислоты значительно слабее сернистой, можно подсчитать pH щелока до адсорбции.

Приняв значение для константы диссоциации сернистой кислоты<sup>2</sup> по первому водороду равным  $1,7 \cdot 10^2$  при  $25^\circ$ , получаем для щелока до адсорбции pH=2,83, в то время как экспериментально установлено pH=3,08.

Хорошее совпадение данных расчетов с экспериментальными делает вероятными наши предположения. Однако для окончательного заключения необходимы дальнейшие экспериментальные исследования. Здесь надо лишь отметить то большое влияние на величину pH щелока, которое может оказать присутствие небольшого количества сернистой кислоты.

В заключение отметим, что обработка кизельгуром диализованного щелока вызывает уменьшение адсорбционной способности его органической части на кожном порошке. Это явление вероятнее всего связано с изменением pH среды<sup>3</sup> (табл. 3).

Таблица 3

| Температура опыта $16^\circ$            | Сухого вещества в 100 см <sup>3</sup> раствора до адсорбции на кожном порошке | Сухого вещества в 100 см <sup>3</sup> раствора после адсорбции на кожном порошке |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| До адсорбции на кизельгуре . . . . .    | 0,659                                                                         | 0,416                                                                            |
| После адсорбции на кизельгуре . . . . . | 0,653                                                                         | 0,465                                                                            |

#### Электрометрический анализ

Большинство исследователей предполагает, что в процессе сульфитной варки древесины образуется две лигносульфоновые кислоты. Методы классификации этих кислот носят случайный характер. Обычно  $\alpha$ -кислотой на-

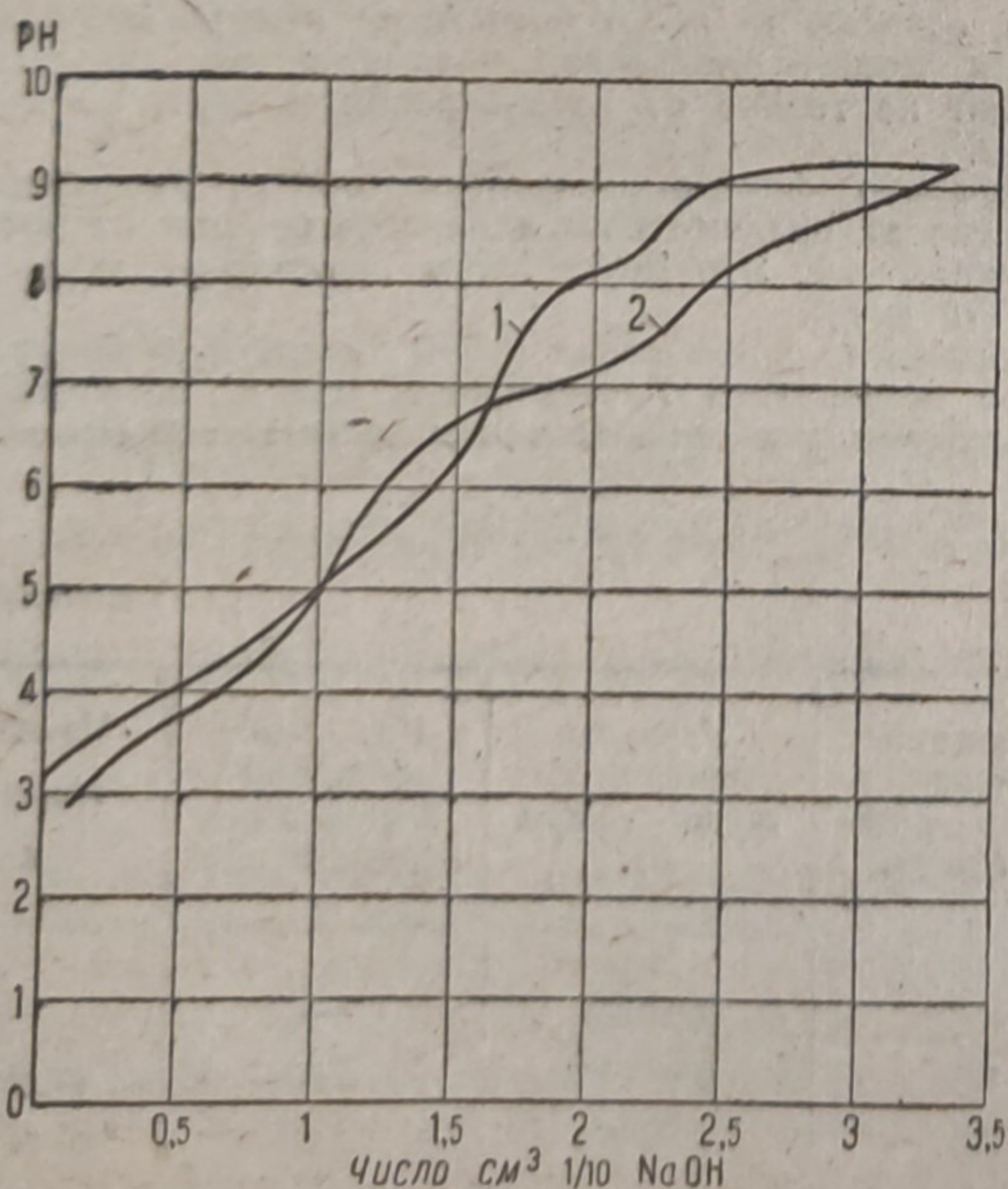


Рис. 2. График

<sup>1</sup> Общее содержание серы определялось по методу Майера.

<sup>2</sup> Таблицы Ландольта.

<sup>3</sup> Якимов и Тольский, «Вестник кожев. промышленности», 12, 695, 1929.



зывается та, которая осаждается тем или иным реактивом в отличие от  $\beta$ -кислоты, остающейся при этом в растворе (Классон брал бетанафтоламин, Меландер — поваренную соль, Хениг — серную кислоту).

Здесь очевидно нужно было воспользоваться более точными и объективными методами физико-химического анализа лигносульфоновых кислот. К числу последних относится электрометрический анализ. Если бы различные лигносульфоновые кислоты имели неодинаковые константы диссоциации, то существование их можно было бы установить с помощью потенциометрического титрования.

Потенциометрическое титрование диализованного щелока производилось следующим образом: к 20 см<sup>3</sup> щелока небольшими порциями прибавлялся 0,1N или 0,01N раствор едкого натра, при этом pH раствора менялось от 3 до 9, затем щелочной раствор обратно оттитровывался 0,1N или 0,01 HCl до начального pH.

На графике (рис. 2) нанесены кривые титрования диализованного щелока. Кривая 1 соответствует титрованию начального раствора щелочью, кривая 2 — результат обратного титрования кислотой.

Прежде всего остановимся на том явлении, которое наблюдается в процессе самого измерения. Максимальное значение потенциала водородного электрода устанавливается не сразу после окончания насыщения его водородом, а через некоторое время. Интервал времени, в течение

которого потенциал становится постоянным, а также разница между его начальным и конечным значением зависят от среды раствора. Например, если при pH раствора равном 3, потенциал принимает постоянную величину через 1—2 мин., а разница между начальным и конечным значением составляет в пересчете на pH 0,1 единицы, то при pH раствора, равном 9, потенциал водородного электрода постепенно увеличивается и достигает постоянного значения через 10—12 мин. Разница же между начальной и конечной его величиной доходит до 1,4 единицы (в пересчете на pH).

Исследования кривых титрования диализованного щелока позволяют установить следующее: а) несовпадение кривых прямого и обратного титрования главным образом в щелочной среде; б) несмотря на то, что кривые титрования (щелочью) постепенно возвышаются, можно все же отметить не резких два скачка — первый при pH около 6, второй — при pH около 8.

Что касается гистерезиса, то это связано с химическими превращениями, протекающими в щелочной среде.

В растворах неочищенного щелока определить pH с помощью платино-водородного и хингидронного электродов не представляется никакой возможности вследствие отравления, поэтому потенциометрические исследования сырого щелока не производились.

(Продолжение следует)

## Некоторые данные о комплексном использовании манчжурского кедра \*

М. Ф. Петров  
НИТО ЛТА

Вопрос о комплексном использовании кедровых насаждений, разрешенный в соответствии с постановлением СНК СССР от 14 декабря 1931 г., не мог не коснуться выяснения возможности использования громадных массивов манчжурского кедра, произрастающего в Дальневосточном крае.

Ниже приводятся некоторые данные, полученные в результате проведения работ, произведенных по заданию Дальневосточного лесопромышленного института в 1932—1933 гг.

### 1. Подсочка манчжурского кедра

Манчжурский кедр произрастает в наиболее благоприятных климатических условиях ДВК на площади до 4 млн. га. Вегетационный период в этих условиях продолжается 160—170 дней, а в южных районах до 195 дней. Количество осадков достигает 500 мм, а средняя температура вегетационного периода 12—15°C.

Первые работы по подсочке манчжурского кедра проведены проф. Е. И. Любарским в 1925—1926 гг. близ г. Владивостока. Подсочка велась применительно к французскому типу, но вместо «harchoff» применялась стамеска, которой наносились вздымки при ударе по черенку. Ширина карры была 9 см. Подсочка эта имела много производственно-технических дефектов, понижающих количественные выходы живицы. В среднем на вздымку получилось 5—7 г. В 1932—1933 гг. по поручению Дальневосточного лесопромышленного научно-исследовательского института в Бирской даче Биробиджанского района мною проведена подсочка манчжурского кедра на участках в течение всего вегетационного периода 1932 г.

\* Переработано инж. Ф. Изрюмовым.

Подсочные участки были расположены между реками Сагеры-Бирой и Большой Никитой в насаждениях с господством кедра (70%) и имели следующие таксационные данные: возраст 120—130 лет, бонитет II, полнота 0,7, средний диаметр 32 см, запас 250 м<sup>3</sup>.

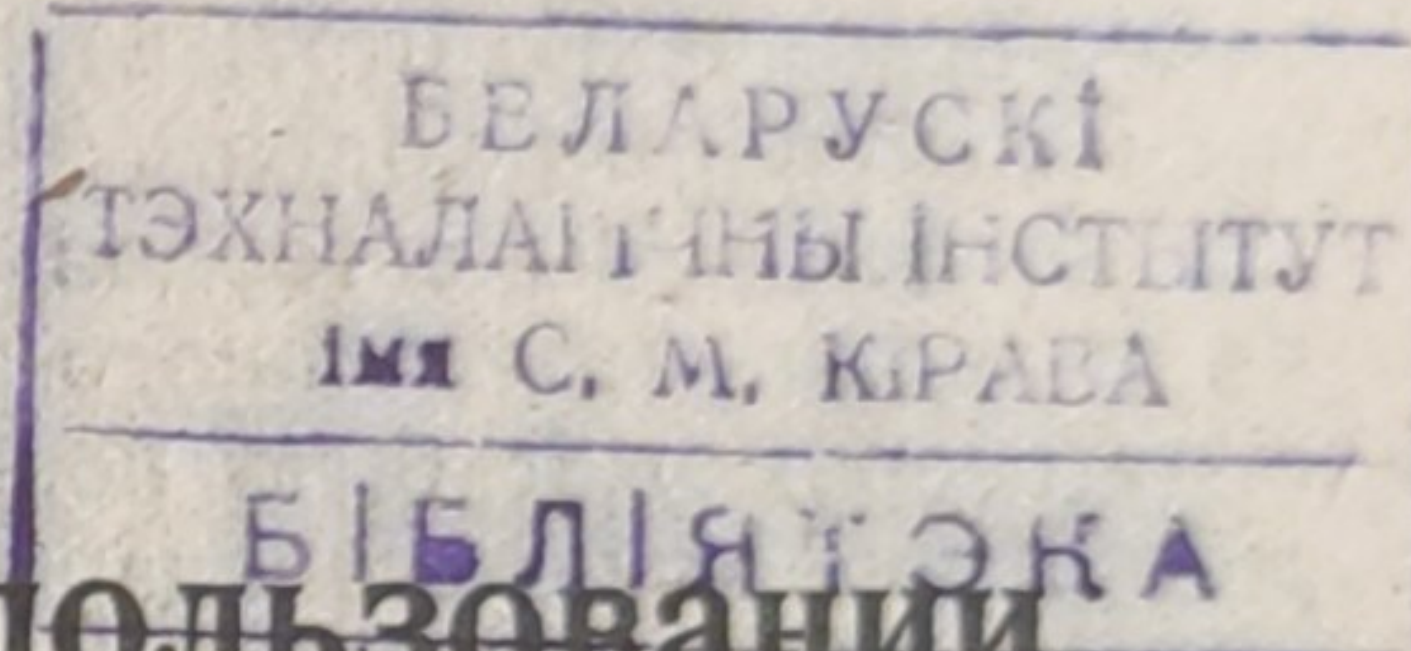
Подсочка проводилась тремя способами (не считая участка, подсоченного по методу «рыбья кость»): 1) измененно французским, 2) немецким и 3) измененно уральским.

Из данных о количестве живицы, приводимых в табл. 1, следует, что выход живицы при подсочке измененно французским способом на 1 см<sup>2</sup> среза значительно выше, чем при немецком и измененно уральском. В среднем за сезон с измененно французской карры шириной 9 см на одну вздымку получено 14 г. Однако нужно отметить, что этот выход получен главным образом благодаря квалификации и аккуратности рабочего, чего не было на участках, где применялись немецкий и измененно уральский способы.

По лабораторным данным проф. Любарского, живица манчжурского кедра содержит скипидара 19%, канифоли 76,7% и сора 4,3%. Примерно такие же данные получены нами в лаборатории ДВНИИ.

### 2. Сбор живицы с торцов бревен и пней

На торцевой поверхности пней и бревен манчжурского кедра, срубленных зимой, при наступлении теплой весенней погоды выделяется живица. Схематично механизм выделения живицы на торцах бревен очевидно сводится к действию температуры на заполняющую смоляные ходы древеси-



БІБЛІОТЕКА



Таблица 1

| Способ подсочки           | Число рабочих стволов | Средн. diam. раб. ч. ствола в см | Число карр | Ширина карр в см | % на грузки | Получено живицы за сезон в кг | Приходится на карро-вздымку в г | Число вздымок за сезон | Выход на 1 см <sup>2</sup> среза в г | Выход на одну карру в среднем в г |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|------------|------------------|-------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Измененно французский . . | 137                   | 32                               | 254        | 9                | 20          | 85,34                         | 14                              | 6 096                  | 38,0                                 | 336                               |
| Немецкий . . . . .        | 234                   | 32                               | 455        | 16               | 30          | 131,04                        | 12                              | 10 920                 | 16,1                                 | 288                               |
| Измененно уральский . . . | 98                    | 34                               | 100        | 65               | 60          | 1р2,86                        | 51,3                            | 2 200                  | 17,4                                 | 1 128                             |

ны живицу, которая от притока солнечного тепла нагревается и, расширяясь, выступает на торцевую поверхность бревна.

Процесс выделения живицы на торцах пней более сложен, так как наличие воды в пне развивает соответствующее осмотическое давление, которое несомненно отражается на выделении живицы из смоляных ходов.

Сбору живицы с торцов до сего времени не придавали промышленного значения, а между тем этот сбор может быть новым источником сырья для канифольно-скипидарной промышленности. Весной 1931 г. бригада Дальневосточного лесопромышленного научно-исследовательского института, проводившая исследование по рациональной разработке хлыстов манчжурского кедра, поставила вместе с тем небольшой опыт сбора живицы с торцов. Работа персонально была выполнена сотрудником ДВНИЛИ А. И. Савиновым. В результате этих работ с 1 м<sup>2</sup> площади пневых торцов получено 173 г живицы, или в среднем 32 г с одного торца пня площадью около 0,2 м<sup>2</sup>. С 1 м<sup>2</sup> торцов бревен собрано 144 г, а с одного бревна 53,3 г. Анализ живицы, произведенный в лаборатории ДВНИЛИ, показал, что живица, собранная с торцов бревен, содержит 83% канифоли, 15% скипидара и только 2% включений в виде воды, опилок, кусочков коры и пр. Живица с пней содержала 72% канифоли, 15% скипидара и 13% примесей. Весной 1933 г. в Бирской даче с 11 268 торцов бревен и 1 053 торцов пней собрано 250 кг живицы, причем с торцов бревен с общей площадью их в 1482,5 м<sup>2</sup> было собрано 210 кг живицы, или в среднем 141,7 г с 1 м<sup>2</sup>, а с одного торца 18,7 г. Сбор живицы с торцов пней производился на лесосеке в два приема. В первый сбор с 1 058 кедровых пней с общей площадью торцов в 210,5 м<sup>2</sup> было собрано 35,4 кг живицы, во второй же сбор, проведенный через 6 дней после первого, с 70 пней с общей площадью торцов в 23 м<sup>2</sup> было собрано 4,6 кг живицы.

Провести вторичный сбор с торцов бревен не удалось, но при осмотре их через 6—7 дней после первого сбора можно было заключить, что вторичный сбор и с бревен был бы не менее продуктивен.

Данные исследования торцевой живицы (табл. 2) показывают, что живица с торцов бревен содержала 1,7% воды, 1,8% сора, т. е. чистая живица составляла 96,5%. Обезвоженная и очищенная живица состояла из 81,8% канифоли и 18,2% скипидара. Живица первого сбора с пневых торцов имела воды 6,7%, сора 5,8% и чистой живицы 87,5%. Чистая живица кедровых пней по содер-

жанию канифоли и скипидара отличается от живицы торцов бревен. Как видно из табл. 2 она содержала больший процент скипидара — 21,9 вместо 18,2%, а канифоли меньше — 78,1 вместо 81,8, содержащихся в живице бревен. В живице пней второго сбора имелось уже меньше включений, но воды стало меньше только на 1%. Большее содержание воды в живице пневых торцов по сравнению с живицей торцов бревен очевидно обусловлено выделением на торце почвенной влаги, всасываемой корневыми волосками.

Таблица 2

| Показатели                                     | После сбора содержалось в % |      |                   | Очищенная и обезвоженная живица содерж. в % |              |
|------------------------------------------------|-----------------------------|------|-------------------|---------------------------------------------|--------------|
|                                                | чистой живицы               | воды | твердых включений | канифоли в %                                | скипидар в % |
| Живица, собранная с торцов кедровых бревен . . | 96,5                        | 1,7  | 1,8               | 81,8                                        | 18,2         |
| Живица первого сбора кедровых пней . . . . .   | 87,5                        | 6,7  | 5,8               | 78,1                                        | 21,9         |
| Живица второго сбора кедровых пней . . . . .   | 92,0                        | 5,7  | 2,3               | 78,3                                        | 21,7         |

Сбор живицы производили дети и жены лесорубов путем соскабливания ее с торцов железным ножом и очистки последнего о край ведра, в которое переносилась соскобленная живица.

Хронометражными наблюдениями установлено (табл. 3), что производительность сборщика за 8-часовой рабочий день при сборке живицы с торцов бревен составила 10,2 кг чистой живицы. С торцов же пней в первый сбор рабочий в среднем собирал 9,82 кг, а во второй — 9,95 кг. Почти одинаковая производительность при сборке живицы с торцов бревен, сложенных в штабели, и с пней, разбросанных на лесосеках, объясняется тем, что живица торцов пней, обладая более жидкой консистенцией от наличия большего процента скипидара и воды, легче соскабливается и работа сборщика проходит продуктивнее.

Изложенный фактический материал дает основание сделать выводы, что сбор живицы с торцов пней и бревен манчжурского кедра после зимних лесозаготовительных операций представляет весьма существенный способ добычи живицы и при распространении его на всю лесозаготовительную программу ДВК, равную примерно 1 млн. м<sup>3</sup>, еже-



Таблица 3

| Наименование операции                  | Затрачено рабочих часов | Использование площ. торцов в м <sup>2</sup> | Собрано всего живицы в кг <sup>1</sup> | Производ. рабочего за 8-час. рабоч. день, в кг <sup>2</sup> | Получ., с 1 м <sup>3</sup> живицы в г <sup>3</sup> |
|----------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Сбор живицы с торцов бревен . . . . .  | 1 584                   | 1 482,5                                     | 210<br>201,8                           | 10,6<br>10,2                                                | 141,7<br>136,0                                     |
| Первый сбор с торцов пней              | 26                      | 210,5                                       | 35,4<br>31,0                           | 11,2<br>9,82                                                | 168<br>147,1                                       |
| Вторичный сбор с торцов пней . . . . . | 3,4                     | 22,9                                        | 4,036<br>4,26                          | 10,8<br>9,95                                                | 201,5<br>184,5                                     |

\* В знаменателе приведены цифры, полученные в результате пересчета на чистую обезвоженную живицу.

годный сбор живицы составляет до 10 тыс. т. Простота сбора по сравнению с подсочкой и высокая производительность труда позволяют получать живицу в 500—600 руб. тонну, т. е. в 2—3 раза дешевле живицы, добываемой при подсочке. Качество торцевой живицы весьма высокое и по удалении примесей может быть доведено до лучших сортов живицы от подсочки.

### 3. Эфирное масло из хвои манчжурского кедра

Работа по получению эфирного масла проводилась в Биробиджанском районе на типовом пихтоваренном заводе. Для производства использовалась «лапка», т. е. мелкие веточки, в которых кроме хвои содержались кора и древесина молодых побегов. При заготовке лапки с растущих и срубленных стволов кедра хронометрированием работы установлено, что производительность рабочего за 8-часовой рабочий день равна 85,5 кг.

Выход эфирного масла составил 0,45% от веса сырой лапки, т. е. был значительно ниже, чем из лапки белокорой пихты и аянской ели, но почти в четыре раза выше, чем выход эфирного масла из хвои даурской лиственницы (табл. 4).

Исследованием же хвойно-эфирных масел, полученных в Биробиджанском районе<sup>1</sup>, установлено, что по содержанию борнилацетата (табл. 5) эфирное масло манчжурского кедра значительно ниже пихтового, а поэтому рентабельность выработки его для производства синтетической камфары сомнительна. Тем не менее, обладая ароматическим запахом, оно очевидно с успехом может быть использовано в парфюмерии. Хвоя же пойдет для производства фурнитурного волокна, так

<sup>1</sup> Произведено в Биохимической лаборатории Всесоюзного института растениеводства сельскохозяйственной академии наук им. Ленина.

Таблица 4

| Название породы        | Колич. деревьев, с котор. снята лапка | Ср. diam. ствола на выс. груди в см | Вес снятой лапки в кг | Выход эфирного масла в кг | % выхода масла от веса сырой хвои | Вес лапки с одного срубленного ствола в кг | Выход масла из хвои одного ствола в кг |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| Кедр манчжурский . . . | 15                                    | 35                                  | 1 000                 | 4,54                      | 0,454                             | 67                                         | 0,300                                  |
| Пихта белокорая . . .  | 20                                    | 32                                  | 1 000                 | 12,80                     | 1,280                             | 50                                         | 0,640                                  |
| Ель аянская . . . . .  | 11                                    | 34                                  | 1 000                 | 8,15                      | 0,815                             | 91                                         | 0,740                                  |
| Лиственница даурская . | 50                                    | 32                                  | 1 000                 | 1,12                      | 0,112                             | 31                                         | 0,035                                  |

Таблица 5

| Вид хвойно-эфирного масла | Удельный вес | Вращение плоскости поляризации | Коэфф. рефракции | Кислотное число | Эфирное число | Борнилацетат в % |
|---------------------------|--------------|--------------------------------|------------------|-----------------|---------------|------------------|
| Кедра манчжурского . .    | 0,871        | —27,35                         | 1,4732           | 2,2             | 38,0          | 13,20            |
| Пихты белокорой . . .     | 0,887        | —49,70                         | 1,4718           | 2,1             | 62,2          | 21,80            |
| Ели аянской . . . . .     | 0,895        | —31,16                         | 1,4720           | 3,8             | 66,0          | 23,10            |
| Лиственницы даурской      | 0,887        | —20,85                         | 1,4808           | 5,0             | 39,9          | 13,95            |

как она в 3,5 раза длиннее, чем хвоя сосны, и отличается большей мягкостью. Вопросы дальнейшего изучения и промышленного использования хвои как сырья для производства «кедровой шерсти» необходимо комбинировать с добычей эфирного масла.

В заключение нужно сказать, что приводимыми данными далеко не исчерпываются возможности комплексного использования кедровых насаждений. Громадные запасы кедрового осмола, содержащего по исследованиям проф. Любарского и Лонской 23,75% смолистых веществ, являются богатейшей сырьевой базой для смолоскипидарного и экстракционного производства.

Плоды кедра, содержащие по исследованиям О. Петровой 15,4% масла, до сих пор также не используются для нужд пищевой промышленности. Скорлупа же плодов является прекрасным материалом для выработки ценнейших сортов угля, обладающих адсорбционной способностью.



# Техническая ИНФОРМАЦИЯ

## О производстве пихтового клея

В. В. Ковалев  
Зап. край, село Каргасак

В северных районах Западносибирского края (Нарымский округ) работает ряд мелких кустарных пихтоваренных заводиков. По предложению мастера одного из заводов Т. В. Вотинова летом 1935 г. из жидкости, остающейся в чане после гонки масла, был сварен клей. Этот клей растворим в воде, клеит бумагу и поэтому применим для канцелярских нужд. С другой стороны, клей нерастворим в керосине, бензине, дегте. Поэтому он был испытан вместо столярного клея для проклейки деревянных бочек под эти продукты, а также под пихтовое масло. Клей высыхал лишь в течение длительного времени — до 2 мес.

По предложению бригадира Артамонова была устроена система вентиляции, благодаря которой сушка бочек происходит 2—3 часа. В помещение ставится труба диаметром 40—60 мм, один конец которой закрыт, а другой вставлен в печь. От трубы делаются в обе стороны отводы диаметром 10—15 мм, входящие (неплотно) в отвер-

стия бочек, но не доходящие до стенок последних; при этом происходит быстрая циркуляция воздуха. Проклеенные пихтовым клеем бочки применяются теперь на практике.

Процесс приготовления самого клея состоит в равномерной уварке жидкости из чана (собираемой после отгонки масла) в течение 24 час. при постоянном перемешивании. Лучший клей представляет собой густую, почти черную жидкость, напоминающую арбузный мед. Каждая гонка дает в чане 4—5 ведер жидкости, из которой получается около 5 кг клея. Целесообразно установить на всех пихтоваренных заводах клееварки (котлы емкостью 4—12 ведер), пристроив их к трубам парового котла, чтобы не устраивать дополнительной топки.

В настоящее время пихтовый клей испытывается нами для изготовления красителей и дубителей.

## Определение серной и уксусной кислот при их совместном присутствии

(Из лаборатории Дмитриевского завода)

В. Д. Угрюмов

При производстве уксусной кислоты из древесного порошка в аппаратах Линде остается отход, так называемая окшара, в которой содержится значительное количество (до 2%, а иногда и больше) уксусной кислоты в присутствии до 10% серной кислоты. Принятый метод определения уксусной кислоты по Фрезениусу по своей продолжительности и неточности в слабых концентрациях не дает возможности оперативно пользоваться им для определения момента окончания отгонки уксусной кислоты из аппарата. Определение уксусной кислоты в окшаре прямым титрованием тоже невозможно из-за присутствия серной кислоты. Предлагаемый нами метод определения уксусной и серной кислот при их совместном присутствии дает возможность произвести это определение очень быстро и не только констатировать потери уксусной кислоты, но и точно установить конец процесса, а следовательно и предупредить потери кислоты.

Метод этот основан на том, что при некоторых условиях диссоциация уксусной и серной кислот может быть произвольно подавляема в той или иной степени. Так как диссоциация электролитов в водной среде зависит от высокой диэлектрической постоянной воды (81), то естественно, что при уменьшении ее путем введения второго компонента с меньшей диэлектрической постоянной, например этилового спирта (с диэлектрической постоянной 26), надо ожидать сильного подавления диссоциации данной кислоты, которая при известных условиях может быть подавляема полностью.

Так как диссоциация уксусной и серной кислот, а также количество этилового спирта, необходимого для подавления диссоциации этих кислот различны то следовательно возможно подобрать такие условия, при которых диссоциация уксусной кислоты будет подавлена целиком, в то время как диссоциация серной кислоты будет почти неизменна. Прямой опыт показывает, что для подавления диссоциации 1 мл 0,1 N раствора, серной кислоты требуется 50 мл спирта, а на 1 мл 0,1 N раствора уксусной кислоты — 1 мл спирта, т. е. в 50 раз меньше. При этих условиях 10 мл 0,1 N раствора уксусной кислоты потребует 10 мл спирта, что подавит у серной кислоты той же концентрации только 0,02 мл нормального раствора.

Практическим выводом из вышеуказанного положения является возможность организации быстрого, упрощенного, но практически достаточно точного анализа окшары. Анализ проводится следующим образом.

1. Навеска около 5 г, взятая на технических весах с

точностью до второго знака, в колбе Эрленмейера промывается 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Промывание производится несколько раз небольшими порциями воды с последующим сливанием отстоявшейся жидкости через воронку с фильтром в мерную колбу на 250 см<sup>3</sup>. Уже третья промывная вода (по лакмусу) дает нейтральную реакцию. Вода в колбе доводится до метки. Таким образом в фильтрах переходит серная и уксусная кислота, а в осадке остаются гипс и прочие нерастворимые примеси.

2. Общая кислотность определяется обычным способом — титрованием децинормальным раствором едкого натра с фенолфталеином. Данные приводятся к 1 г исходной навески.

3. 25 см<sup>3</sup> из этой же колбы плюс 10 см<sup>3</sup> нейтрального этилового спирта титруются с метилоранжем до желтой окраски. Поправки на серную кислоту не производят, так как ошибка составляет не больше 0,0005 г, а поэтому может быть отброшена.

Подсчет. Пример: на 1 г окшары при титровании с фенолфталеином пошло 3 мл, а с метилоранжем 2,4 мл нормального раствора щелочи; следовательно количество серной кислоты в окшаре составит  $2,4 \times 4,9 = 11,76\%$ , а количество уксусной кислоты —  $0,6 \times 6 = 3,6\%$ .

Для пересчета на уксусно-кальциевую соль результат по уксусной кислоте умножается на 1,316.

Чрезвычайная простота и достаточная точность анализа испытывались нами неоднократно. Но данные по сравнению с результатами анализа по Фрезениусу всегда выше по уксусной кислоте. Контрольный анализ двух окшар, полученных при экспериментальной работе группой ЛенНИЛХИ на Дмитриевском заводе, дал следующие результаты.

1. Окшара, полученная с продувкой порошка паром в аппарате Линде: по Фрезениусу — 1,4% уксусной кислоты, по нашему методу — 3,3% уксусной кислоты.

2. Окшара без продувки: по Фрезениусу — 1,44% уксусной кислоты, по нашему методу — 4,8% уксусной кислоты.

Таким образом объемный способ правильнее осветил ход технологического процесса, так как продувка всегда увеличивает режим кислоты из окшары.

Максимальная продолжительность анализа по нашему методу 25—30 мин., что дает возможность организовать поаппаратный контроль окшары непосредственно в цехе до выгрузки аппарата. А необходимость такого контроля станет вполне ясной, если учесть те потери уксусной кислоты в окшаре, на которые указывалось выше.



# Методы определения сахаров и их применение для анализа сульфитных щелоков и других подобных сахаросодержащих растворов

## Методы определения сахаров и их применение для анализа сульфитных щелоков и других подобных сахаросодержащих растворов

(Литературный обзор)

Л. Д.

### I

Сульфитные щелока, древесный гидролизат и другие продукты растительного происхождения, получаемые в результате принципиально подобных технологических процессов, представляют собой довольно сложную смесь разнообразных химических веществ.

Сложность химического состава этих продуктов зависит от того, что уже исходное сырье, т. е. древесина, представляет собой очень сложное вещество, из которого во время технологического процесса получения сульфитной целлюлозы или осахаривания образуется целый ряд первичных и вторичных продуктов реакции, которые делают химический состав данных конечных продуктов еще более пестрым.

Сложность химического состава древесины видна хотя бы из результатов анализа древесины, произведенного Хеглундом при варке древесины с кислотами сульфитами (в процентах):

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| Целлюлоза . . . . .                      | 41,0  |
| Гемицеллюлозы:                           |       |
| а) полисахариды типа целлюлозы:          |       |
| маннан . . . . .                         | 2,8   |
| ксилан . . . . .                         | 2,1   |
| фруктозан . . . . .                      | 1,2   |
| б) полисахариды легкогидролизуемые:      |       |
| ксилан (немного арабана) . . . . .       | 4,1   |
| маннан . . . . .                         | 8,6   |
| глюкан . . . . .                         | 6,9   |
| галактан . . . . .                       | 1,0   |
| фруктозан . . . . .                      | следы |
| Лигнин и ацетилы . . . . .               | 30,0  |
| Смолы, белковые вещества, зола . . . . . | 2,3   |
| Всего . . . . .                          | 100,0 |

Эти отдельные компоненты древесины при дальнейшей ее переработке для получения вышеуказанных продуктов дают целый ряд веществ в результате первичных или вторичных реакций. Например при осахаривании целлюлозосодержащего материала глюкоза, образующаяся в основном в результате гидролиза целлюлозы, распадается в дальнейшем в зависимости от условий данного процесса в большей или меньшей мере на муравьиную и леволиновую кислоты, а также переходит в гуминовые вещества и продукты карамелизации, образуя при этом целый ряд промежуточных продуктов. Подобным образом идет распад и других гексоз (маннозы и галактозы). Пентозы же (ксилоза, арабиноза) переходят в большей или меньшей мере в фурфурол, который в свою очередь может легко разлагаться дальше, конденсируясь частично до гуминовых веществ. В результате отщепления ацетильных и метоксильных групп древесины, отчасти в результате вторичных реакций, получаем уксусную кислоту и метиловый спирт. Находящиеся в древесине смолы дают терпены, например пинен, цимол и пр. Кроме того в гидролизате находим уроновые кислоты, альдегиды, кетоны, а также коллоидальный лигнин.

Еще более сложным является состав сульфитных щелоков, так как наряду с почти всеми веществами, находящимися в гидролизате, в щелоках присутствуют еще лигносульфонаты кальция, известь, серная кислота и целый ряд других органических и неорганических веществ.

При биохимической переработке этих продуктов ценными являются только сахара, особенно гексозы, все же прочие составные части являются балластом или вредной примесью. Однако в данных процессах не все сахара равноценны. Например гексозы сбраживаются на спирт, причем глюкоза сбраживается легко, галактоза труднее, пентозы же при сбраживании не дают спирта. Поэтому при определении углеводной части данных продуктов нас интересует не только вопрос общего количества сахаров, но и вопрос, какие именно сахара присутствуют в данном продукте и в каких количественных соотношениях. Однако при определении отдельных сахаров мы встречаем большие затруднения ввиду неразработанности методов их анализа, особенно для количественного их определения. Ниже мы остановимся на основных работах по этому вопросу.

### II

Для определения отдельных сахаров, находящихся в упомянутых продуктах, т. е. в первую очередь глюкозы, маннозы, галактозы, фруктозы, ксилозы и арабинозы, служат, как известно, главным образом методы, основанные на способности моносахаридов, во-первых, конденсироваться с ароматическими гидразинами<sup>1</sup> с образованием характерных для отдельных сахаров гидразонов и озазонов (например фенилгидразон маннозы, метанитрофенилгидразон ксилозы, фенилозозон глюкозы и пр.) и, во-вторых, окисляться в кислой среде в соответствующие кислоты (например галактоза в слизевую, глюкоза в сахарную, ксилоза в ксилоновую кислоты).

Пригодность гидразонов и озазонов для идентификации сахаров в смесях основывается, как известно, на том, что каждый гидразон или озазон, образовавшийся с тем или другим сахаром, имеет целый ряд характерных для него свойств, отличающих его от других гидразонов или озазонов, например характерная форма кристаллов и их цвет, определенный химический состав, определенная способность вращения, характерная точка плавления и пр. Однако в то время как каждый моносахарид образует свой собственный, характерный для него гидразон, один озазон может быть образован несколькими сахарами. Например глюкоза, манноза и фруктоза образуют один и тот же озазон, подобный результат дают ксилоза и рибоза. Последнее свойство озазонов уменьшает их значение для идентификации отдельных сахаров. Это их значение ослабляется еще тем, что в то время как гидразон можно расщепить обратно (например с помощью бензойного альдегида), получив в результате первоначальный сахар, при расщеплении таким путем озазонов образуются не свободные сахара, а продукты их дальнейшего окисления, так называемые озоны, и наряду с ними и другие про-

<sup>1</sup> E. Fischer, „Ber.“, 17, 579 (1884).  
Прингсхейм, Химия сахаров, 1932.  
Kempner, Erwin u. a., „Ber.“, 69, 341 (1936).



дукты окисления данного сахара. Меньшая пригодность озазонов для количественного определения сахаров вызвана еще тем, что при процессах их образования отдельные сахара окисляются в озазоны неполностью, так как наряду с ними образуются и другие продукты, вследствие чего мы никогда не можем получить 100%-ного выхода озазона. Например по исследованиям Кнехта<sup>1</sup> при классических условиях Фишера можно с помощью озазона получить максимально 82% теоретического выхода глюкозы. По исследованиям того же автора<sup>2</sup> количественных показателей по определению сахаров через озазоны можно добиться только при условии применения большого избытка фенилгидразина (1:12) и определения образовавшегося озазона реакцией с хлористым титаном в присутствии виннокислого натрия.

Еще менее надежными для количественного определения отдельных сахаров в смеси являются методы, основанные на их окислении в соответствующие кислоты, так как наряду с основным процессом окисления, ведущим к образованию кислоты, которую мы впоследствии определяем количественно, идет целый ряд побочных окислительных процессов, разлагающих данный сахар в другом направлении и тем самым уменьшающих выход определяемого продукта.

Следовательно пока еще не имеется методов количественного определения отдельных сахаров, вполне отвечающих требованиям аналитики, так как большинство из применяемых сейчас методов дает нам далеко не точные показатели.

Вопрос выработки методики для идентификации сахаров в смеси изучен наиболее полно Ван-дер-Хааром<sup>3</sup> который проверил почти все существующие методы и ввел некоторые новые реакции идентификации сахаров.

На основании работ Хаара, а также других предыдущих и последующих авторов, разработаны следующие правила, которых необходимо придерживаться при разделении отдельных сахаров.

Имея в растворе неизвестную смесь моносахаридов, сначала рядом качественных реакций устанавливают, какие группы сахаров (пентозы, глюкозы), а в дальнейшем и какие сахара находятся в исследуемом растворе, и соответственно этому намечают ход их разделения.

Если в растворе находятся два сахара, тогда в некоторых случаях удастся доказать второй сахар прямо в фильтрате от первого. Однако в большинстве случаев необходимо сахар в фильтрате освободить сначала из его соединения расщеплением гидразона бензальдегидом или формальдегидом и только тогда соответствующей реакцией доказывать его присутствие.

При идентификации трех сахаров осаждают сначала один сахар в виде характерного гидразона, другие же два сахара, которые перешли в фильтрат, сначала регенерируют с помощью бензальдегида или формальдегида и только после этого разделяют их дальше.

При разделении и идентификации более трех сахаров всегда стараются выделить по два сахара, т. е. на раствор действуют реактивом, который осаждает сразу два сахара. Фильтрат от первых двух сахаров обрабатывают бензальдегидом или формальдегидом и потом соответствующим реактивом осаждают два следующих сахара и т. д.

Относительно характерных для отдельных сахаров реакций можно указать следующее.

В случае присутствия в растворе только одного из этих сахаров особенно пригодными для их идентификации являются соединения (в порядке их чувствительности), приведенные в табл. 1 (стр. 23).

В случае присутствия в растворе смеси разных моносахаридов их можно идентифицировать по Ван-дер-Хаару одним из способов, приведенных в табл. 2 (стр. 24).

Ниже приводим методику наиболее важных операций и прописи наиболее характерных способов идентификации определения моносахаридов.

При получении гидразонов на одну молекулу сахара действуют одной молекулой соответствующего гидразина в водном или спиртовом растворе на холоду или в тепле или в уксуснокислом растворе на холоду. При получении озазонов работают по оригинальной прописи Фишера: 1 ч. сахара смешивают с 2 ч. солянокислого фенилгидразина и 2 частями уксуснокислого натрия в 20 ч. воды и нагревают в кипящей водяной бане 1—1½ часа. Вместо

солянокислого фенилгидразина лучше брать свободный фенилгидразин, растворенный в уксусной кислоте.

Для примера приводим методику получения одного гидразона и одного озазона.

Получение фенилгидразона маннозы.<sup>4</sup> 1 г маннозы растворяют в 16,6 см³ воды и добавляют раствор фенилгидразина (1,2 см³ фенилгидразина, 1,2 см³ ледяной уксусной кислоты и воды до 6 см³), оставляют на 8 час., фильтруют, промывают 15 см³ ледяной воды, 10 см³ абсолютного спирта и 10 см³ эфира и сушат под вакуумом над серной кислотой. Другие сахара не мешают. 1 г маннозы дает теоретически 1,5 г гидразона; температура плавления 199°.

Получение фенилозаона глюкозы.<sup>2</sup> 1 г глюкозы растворяют в 40 см³ воды и нагревают на водяной бане 1 час с 2 г солянокислого фенилгидразина и 3 г уксуснокислого натрия. После 24 час. полученный озазон отсасывают, промывают 30%-ным спиртом и ацетоном и перекристаллизуют из 70%-ного спирта; температура плавления 210°.

Расщепление гидразонов с целью освобождения сахаров ведут по Герцфельду<sup>5</sup> (с бензальдегидом) или по Руффу и Оллендорфу.<sup>4</sup> Например расщепление по Герцфельду ведут следующим образом: 2 г гидразона нагревают 5 час. с 1,6 г бензальдегида, 14 см³ 95%-ного спирта и 10 см³ воды. Выпавший бензальдегидгидразон отфильтровывают, и фильтрат после выпаривания спирта встряхивают с эфиром для удаления избытка бензальдегида и бензонной кислоты. Водный раствор содержит чистый сахар.

Определение арабинозы по дифенилгидразону.<sup>6</sup> К раствору арабинозы, концентрация которой должна быть не ниже 1% (в противном случае упаривают под вакуумом), прибавляют двойной объем 96%-ного спирта и столько дифенилгидразина, чтобы хватило для связывания всех сахаров (их количество определяют предварительным ориентировочно), нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане, прибавляя выпаренный спирт, оставляют на 24 часа, собирают гидразон в тигле Гуча, промывают 50%-ным спиртом, сушат при 80° и взвешивают. Гидразон  $\times 0,4747 =$  вес арабинозы. Этим методом можно определять арабинозу и в присутствии других сахаров за исключением большого количества маннозы. Особенно годится этот метод для отделения арабинозы от ксилозы.

Идентификация ксилозы по двойной соли ксилоново-кислого бромкадмия по Бертрану в видоизменении Виндт-соэ и Толленса.<sup>7</sup> 200 мг ксилозы или испытуемой на ксилозу смеси растворяют в пробирке в 1 см³ воды, смешивают с 500 мг углекислого кадмия, добавляют 7—8 капель брома и нагревают. После 8—10 час. упаривают почти досуха, остаток растворяют в 4—5 см³ воды, фильтруют, упаривают до 1 см³ объема и смешивают с 1 см³ абс. спирта. Полученные кристаллы исследуют под микроскопом. Они должны иметь характерную для ксилозы лодкообразную форму (рамноза дает перообразные, галактоза — игольчатые кристаллы). Реакция на ксилозу выступает еще довольно ярко, если в смеси сахаров на 6 ч. других сахаров приходится не меньше 1 ч. ксилозы.

Идентификация глюкозы и глюкуроновой кислоты по сахарату серебра.<sup>7</sup> 5 г или меньше (но не меньше 0,5 г) моно-или полисахарида упаривают в стакане на кипящей водяной бане с 12-кратным количеством азотной кислоты (удельный вес 1,15) до стадии жидкого сиропа (до 1 см³). Разбавив водой, упаривают опять до 1 см³ для устранения азотной кислоты, что повторяют два раза. Наконец упаривают в фарфоровой чашке при постоянном перемешивании до стадии густого сиропа, нейтрализуют углекислым калием, фильтруют (если нужно), подкисляют уксусной кислотой и опять немного концентрируют. Образовавшийся после 24 час. кислый сахарнокислый калий освобождают от маточного раствора прессованием между фильтровальной бумагой, смачивают немного водой и опять прессуют между фильтровальной бумагой. Затем перекристаллизуют два раза из горячей воды. Полученные кристаллы должны иметь характерную форму: крупные иглистые трапециевидные кристаллы. После прессования их переносят в воду, нейтрализуют аммиаком и осаждают сахарную кислоту 1%-ным раствором азотно-

<sup>1</sup> Bourquelott, Herissey, „C. r.“, 129, 399 (1889).

<sup>2</sup> Fischer, „Ber.“, 17, 579 (1884).

<sup>3</sup> Herzfeld, Witt, „Ber.“, 28, 442 (1895).

<sup>4</sup> Ruff, Ollendorf, „Ber.“, 32, 3234 (1899).

<sup>5</sup> Neuberg, Wohlgemuth, „Z. physiol. Chem.“, 35, 31 (1902).

<sup>6</sup> Windtsoe, Tollens, „Ber.“, 33, 136 (1900).

<sup>7</sup> Gans, Tollens, „Lieb. Ann.“, 249, 219 (1888).

<sup>1</sup> Knecht, Thompson, „J. Am. Chem. Soc.“, 125, 222 (1924).

<sup>2</sup> Knecht, Hibbert, там же, 125, 2000 (1924).

<sup>3</sup> Van Haar, „Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren“, 1920.



Таблица 1

## Характерные реакции для идентификации сахаров

| d-глюкоза                                                                                  |                | d-манноза                                                           |                | d-галактоза                            |                | d-фруктоза                                                         |                | d-ксилоза                                                                  |                | d-арабиноза                                                               |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Качественно                                                                                | т. пл.<br>в °C | Качественно                                                         | т. пл.<br>в °C | Качественно                            | т. пл.<br>в °C | Качественно                                                        | т. пл.<br>в °C | Качественно                                                                | т. пл.<br>в °C | Качественно                                                               | т. пл.<br>в °C |
| Фенилозазон                                                                                | 210            | Фенилгидразон <sup>2</sup>                                          | 199            | o-толилгидразон                        | 176            | Реакция Селиванова<br>с сол. нокислым резор-<br>цином <sup>6</sup> | 176            | Образов. двойной<br>соли ксилон-во-кисло-<br>го бромкадмия <sup>9</sup>    | —              | α-бензилфенилги-<br>дразон <sup>10</sup>                                  | 174            |
| p-нитрофенилгидра-<br>зон                                                                  | 189            | p-толилгидразон                                                     | 190            | α-метилфенилгидра-<br>зон <sup>4</sup> | 191            | Реакция с молибде-<br>нов. кисл. аммонием <sup>7</sup>             | 191            | m-нитрофенилгид-<br>разон                                                  | 130            | Дифенилгидразон <sup>11</sup>                                             | 218            |
| p-бромбензгидразид                                                                         | 201            | p-бромфенилгидра-<br>зон <sup>3</sup>                               | 208            | p-, m-, o-нитрофе-<br>нилгидразон      | 201, 166, 171  | O и p-нитрофенил-<br>гидразон                                      | 156, 180       | p-бромфенилгидра-<br>зон <sup>12</sup>                                     | —              | p-бромфенилгидра-<br>зон <sup>12</sup>                                    | 163            |
| β-нафтилгидразон<br>сахарат серебра <sup>1</sup>                                           | 178            | α-метилфенилгид-<br>разон                                           | 181            | Слизевая кислота <sup>5</sup>          | —              | α-метилфенилгидра-<br>зон <sup>8</sup>                             | —              | Бензгидразид                                                               | —              | p- и o-нитрофенил-<br>гидразон                                            | —              |
| Количественно                                                                              |                | p-, m-, o-нитрофе-<br>нилозазон                                     | —              | β-нафтилгидразон                       | 189            | Фруктозаг кальция                                                  | 189            | Фенилозазон                                                                | 163            | β-нафтилгидразон <sup>13</sup>                                            | 176            |
| Количественно                                                                              |                | Количественно                                                       |                | Количественно                          |                | Количественно                                                      |                | Количественно                                                              |                | Количественно                                                             |                |
| Окисление иодно-<br>ватистой кислотой по<br>Вильштеттер-Шудлю <sup>14</sup><br>фенилозазон |                | Фенилгидразон <sup>2</sup><br>Бромфенилгидраза-<br>зон <sup>3</sup> |                | Слизевая кислота <sup>5</sup>          |                | С раствором Оста<br>по Нинну <sup>16</sup>                         |                | Образование двой-<br>ной соли ксилон-о-<br>кислого бромкадмия <sup>9</sup> |                | Дифенилгидразон <sup>11</sup><br>α-бензилфенилгидра-<br>зон <sup>10</sup> |                |

1. Gans, Tollen, "Liebigs Annalen", 249, 219 (1888)
2. Fischer, "Ber.", 23, 385 (1890)
3. Bourquelot, Herissey, "C. r.", 129, 399, (1899)
4. Naumann, Kölle, "Z. physiol. Chem.", 29, 429, (1907)
5. Höpner, "Angew. Chemie", 48, 352 (1935)
6. Neuberg, "Bioch. Z.", 3, 519 (1907)
7. Tollen, "Lieb. Ann.", 227, 233, 232, 186, 205.
8. Selivanoff, "Ber.", 20, 181 (1887)
9. Pinoff, Sude, "Ber.", 38, 3308 (1905); Chem. Ztg. 38, 625 (1914)
10. Neuberg, "Ber.", 35, 959 (1902)
11. Windtsoe, Tollens, "Ber.", 33, 136 (1900)
12. Berstrand, "Bull. Soc. Chem.", 3, 5, 556 (1909); 7, 501 (1911)
13. Ruff, Ollendorf, "Ber.", 32, 3232 (1899)
14. Neuberg, Wohlgemuth, "Z. physiol. Chem.", 35, 31 (1902)
15. Fischer, "Ber.", 24, 4211 (1891); 27, 2490 (1894)
16. Hilger, Rotheniusser, "Ber.", 35, 1841 (1902)
17. Willettaetter, Schudel, "Ber.", 51, 780 (1918)
18. Van-der-Haar, "Bl. chem. Z.", 81, 263 (1917)
19. Nijn, "Sucre Belge", 44, 210 (1924)
20. Neuberg, Mayer, "Z. physiol. Chem.", 29, 256; 32, 529.



Таблица 2

## Ход идентификации моносахаридов в смеси

| № по пор. | Состав смеси                                         | Способ идентификации отдельных моносахаридов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | 1. Арабиноза+ксилоза                                 | Арабинозу осаждают $\alpha$ -бензилфенилгидразином, фильтрат обрабатывают формальдегидом и освобожденную ксилозу идентифицируют в виде двойной соли ксилоновокислого бромкадмия                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 2         | Ксилоза+глюкоза                                      | Глюкозу осаждают в виде кара-нитро-фенилгидразона, ксилозу доказывают в фильтрате после его обработки формальдегидом, реакцией на двойную соль ксилоновокислого бромкадмия                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 3         | Глюкоза+манноза                                      | Маннозу осаждают фенилгидразином, фильтрат обрабатывают формальдегидом и доказывают в нем глюкозу реакцией на сахарат серебра                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 4         | Глюкоза+галактоза                                    | Галактозу осаждают в виде $\alpha$ -метилфенилгидразона, в фильтрате доказывают глюкозу в виде фенилозона                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 5         | Ксилоза+глюкоза+галактоза                            | Галактозу осаждают в виде $\alpha$ -метилфенилгидразона, ксилозу и глюкозу отделяют, как в случае втором                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 6         | Ксилоза+манноза+галактоза                            | Маннозу осаждают в виде фенилгидразона, фильтрат обрабатывают бензальдегидом, в фильтрате осаждают галактозу в виде $\alpha$ -метилфенилкселонов гидразона, фильтрат после галактозы обрабатывают формальдегидом, свободную кислоту идентифицируют реакцией на двойную соль фильтратокислого бромкадмия                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 7         | Глюкоза+манноза+галактоза                            | Маннозу осаждают в виде фенилгидразона, фильтрат обрабатывают бензальдегидом, в фильтрате осаждают галактозу в виде $\alpha$ -метилфенилгидразона, от галактозы обрабатывают формальдегидом и доказывают глюкозу в виде сахара серебра                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 8         | Глюкоза+манноза+фруктоза+галактоза                   | Маннозу осаждают в виде фенилгидразона, в фильтрате определяют галактозу в виде $\alpha$ -метилфенилгидразона (после обработки фильтрата бензальдегидом). Фильтрат после галактозы обрабатывают формальдегидом и осаждают в нем фруктозу $\alpha$ -нитрофенилгидразином, фильтрат после фруктозы обрабатывают формальдегидом, после чего идентифицируют в нем глюкозу в виде сахара серебра                                                                                                                                                                                                                                            |
| 9         | Ксилоза+арабиноза+глюкоза+манноза+фруктоза+галактоза | Раствор делят на две порции. В одной части осаживают гексозы (кроме галактозы) и оставшиеся пентозы и галактозу идентифицируют следующим образом: галактозу осаждают по толилгидразону, фильтрат обрабатывают формальдегидом, из фильтрата осаждают арабинозу $\alpha$ -бензилфенилгидразином, фильтрат после арабинозы обрабатывают опять формальдегидом, после чего идентифицируют в нем ксилозу реакцией на двойную соль ксилоновокислого бромкадмия. Во второй порции доказывают гексозы следующим образом: сначала устраняют пентозы ацетоном, потом определяют маннозу в виде фенилгидразона и наконец глюкозу в виде фенилозона |

кислого серебра при размешивании. Нейтральную серебряную соль промывают водой на фильтре при отсасывании и сушат в темноте над серной кислотой. В серебряной соли определяют содержание серебра простым сжиганием, причем взвешенное серебро составляет 50,81% веса сахарнокислого серебра.

Колориметрическое определение фруктозы с молибденовокислым аммонием по Бредеру.<sup>1</sup> В две колбы из иенского стекла вносят: 1) 1 см<sup>3</sup> испытуемого раствора и 10 см<sup>3</sup> 4%-ного раствора молибденовокислого аммония; 2) 1 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора глюкозы (0,1 г) и 10 см<sup>3</sup> 4%-ного раствора молибденовокислого аммония. В начале определения в каждую колбу прибавляют по 0,25 см<sup>3</sup> 4 N азотной кислоты, обе колбы легко закрывают резиновой пробкой, нагревают 2 мин. при 65°, затем охлаждают 3 мин. в ледяной воде и оба раствора сравнивают простым глазом. Если первый раствор темнее второго, тогда пов-

торяют опыт с кратной частью от 1 см<sup>3</sup> испытуемого раствора и после охлаждения в ледяной воде колориметрируют. Сравнительным раствором служит раствор известного содержания фруктозы (0,1 г или меньше). Если после 3 мин. наступит только слабое окрашивание (3 мг фруктозы дают еще заметное окрашивание), тогда раствор концентрируют упариванием под вакуумом. Метод можно применять и в присутствии других моносахаридов<sup>1</sup>.

Как видно, почти все методы разработаны в большинстве случаев для идентификации отдельных сахаров и только некоторые из них могут служить до определенной степени и для количественного их определения.

(Окончание следует)

<sup>1</sup> Brederick, „Ber.“, 64, 1730 (1931).

<sup>1</sup> Определение фруктозы видоизмененным раствором Оста по Нийну, а также количественное определение галактозы по слизиной кислоте по Хаару см. Демьянов и Прянишников, «Анализ растительных веществ», 1933 г., стр. 122 и 116.



## Образование ванилина из сульфитного щелока

G Tomlinson and H. Hibbert, „J. Amer. Chem. soc.“ 58,345 (1936)

П. О.

Авторы работали по методу Кюршнера. К 50 см<sup>3</sup> щелока, содержащего  $2,2 \pm 0,1$  г лигнина, добавлялось 12 г едкого натра, и раствор кипятился разное время (от 2 до 40 час.) с обратным холодильником. Максимум выхода ванилина достигался через 6—10 час. При более длительном нагревании выхода несколько снижаются. При применении 18 г едкого натра на 50 см<sup>3</sup> щелока выхода падают вследствие распада ванилина.

Эквивалентное количество бариевой щелочи дает значительно более низкий выход по сравнению с натронной щелочью, в то время как калийная щелочь дает более высокие выхода. 50 см<sup>3</sup> щелока с едким натром при кипячении в течение 6 час. дают 0,123 г ванилина, то же с едким кали — 0,130 г и с едким барием — 0,073 г.

Максимальный выход ванилина в этой серии работ равен 2,6 на 1 л или 5,9—0,25%, считая на лигнин щелока. Авторы изучили влияние режима сульфитной варки на способность щелоков давать ванилин. При этом оказалось,

что продолжительная варка (12—20 час.) при умеренной температуре (125°) не оказывает заметного влияния на выход ванилина при последующей щелочной обработке, тогда как щелок, полученный при высокой температуре (140°, 12 час.), давал низкий выход ванилина. Самый высокий выход ванилина в этой серии опытов равен 7,3% от лигнина или 2% от древесины.

Выхода ванилина определялись таким образом: первоначальный щелочной раствор, содержащий ванилин, подкислялся и несколько раз экстрагировался трихлорэтиленом. Соединенные трихлорэтиленовые вытяжки экстрагировались 5%-ным раствором бисульфита натрия, и к экстрактам прибавлялась серная кислота с последующим продуванием воздуха для удаления двуокиси серы. К раствору прибавлялся уксуснокислый натрий, и при температуре 60° доотфильтровывался, промывался водой и сушился до постоянного веса (фактор = 0,4829).

## К познанию лигнина

15-е сообщение

K. Freudenberg, A. Janson, E. Knopf, A. Naag, „Ber.“, 69, 1415—1425 (1936).

П. О.

На основании своих прежних исследований авторы нашли, что в лигнине элементарной единицей является производное кумарана (I). Сплавление лигнина с едким кали при 270° давало только протокатеховую кислоту. В данной работе нагревание со щелочью производилось до 210°. Полученные фенолоподобные сложные продукты

сначала при обыкновенной температуре, а затем при 95°. В результате получено 10—14% вератровой кислоты, несколько процентов вератроил-муравьиной кислоты (III), затем было найдено 2—4% изогемипиновой кислоты (IV) и 3% высокмолекулярной кислоты, которая, по мнению авторов, содержит еще два бензольных ядра.

Таким образом получено свыше 20% ароматических веществ от веса лигнина, и, по мнению авторов, такое же количество или даже вдвое большее разрушается при реакции окисления.

Получение изогемипиновой кислоты является подтверждением правильности взглядов авторов на наличие в лигнине группировки (I).

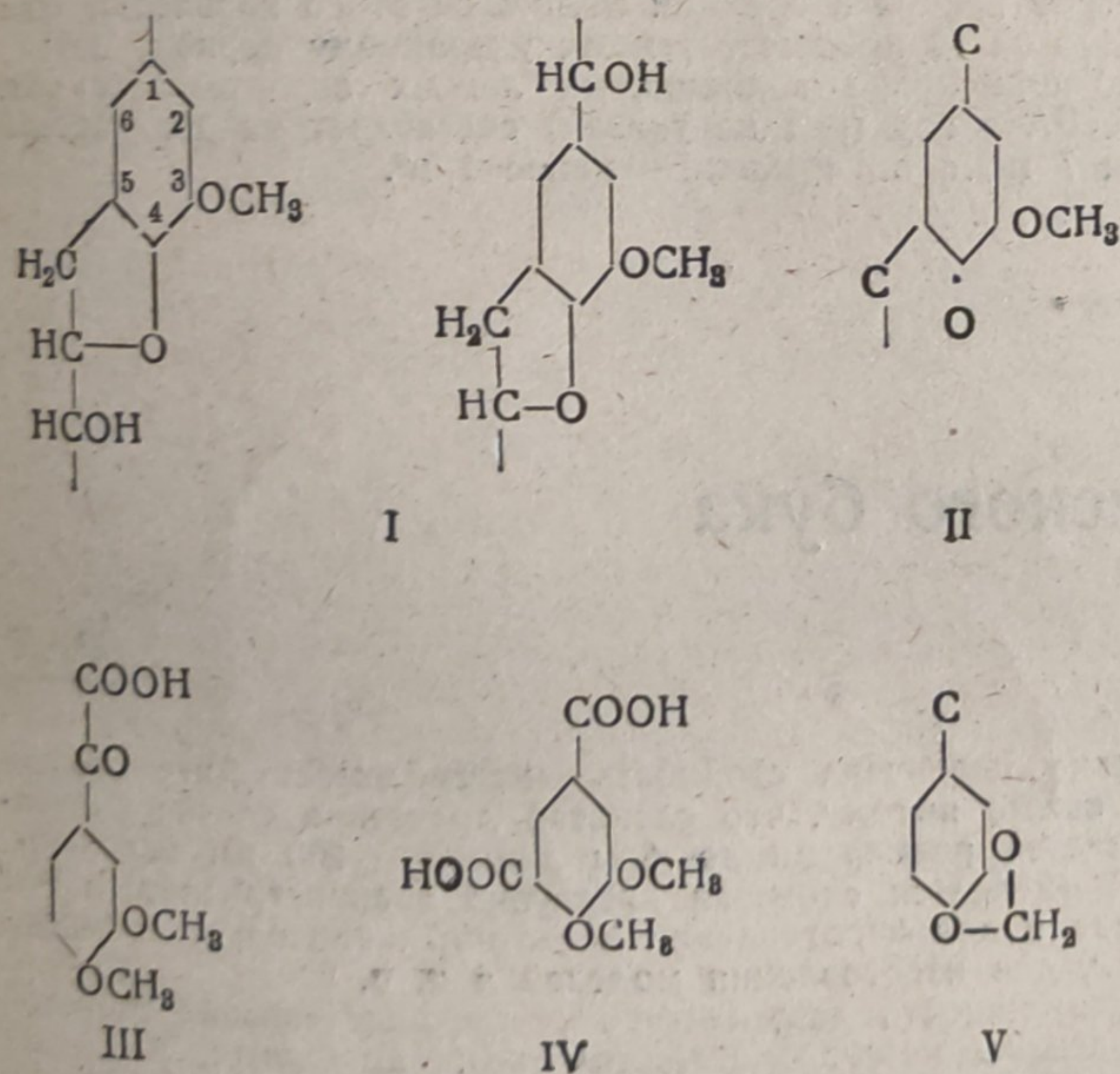
При окислении метиллигнина, полученного метилированием лигнина диметилсульфатом, получают 1—2% вератровой кислоты. По мнению авторов, она получается из конечных групп (V), которые при метилировании теряют формальдегид и превращаются в вератроилные.

При последовательной обработке древесины едким натром, спиртом, бензолом, холодной разбавленной щелочью и холодной муравьиной кислотой в двух первых случаях в раствор переходит очень мало лигнина, в третьем случае растворяется около 2%, считая от веса древесины. Этот лигнин растворим в 66%-ной серной кислоте и в разбавленном едком натре.

Лигнин, растворимый в органических растворителях и щелочах, авторы называют «несформированным», а остающийся после экстракций в древесине — «сформированным» лигнином.

Буковый лигнин состоит из сформированного (12% от веса древесины) и такого же количества несформированного лигнина. При сплавлении лигнина бука с едким кали он дает наряду с протокатеховой также и галловую кислоту.

Авторами в настоящее время исследуется вопрос, является ли «несформированный» лигнин предварительной низкомолекулярной ступенью «сформированного» лигнина или его возникновение обязано другому принципу конденсации.



распада хотя бы частью сохраняли строение (II). После метилирования диметилсульфатом и щелочью метилированный продукт в виде тонкой взвеси в воде окисляли перманганатом в нейтральной или слабой щелочной среде.

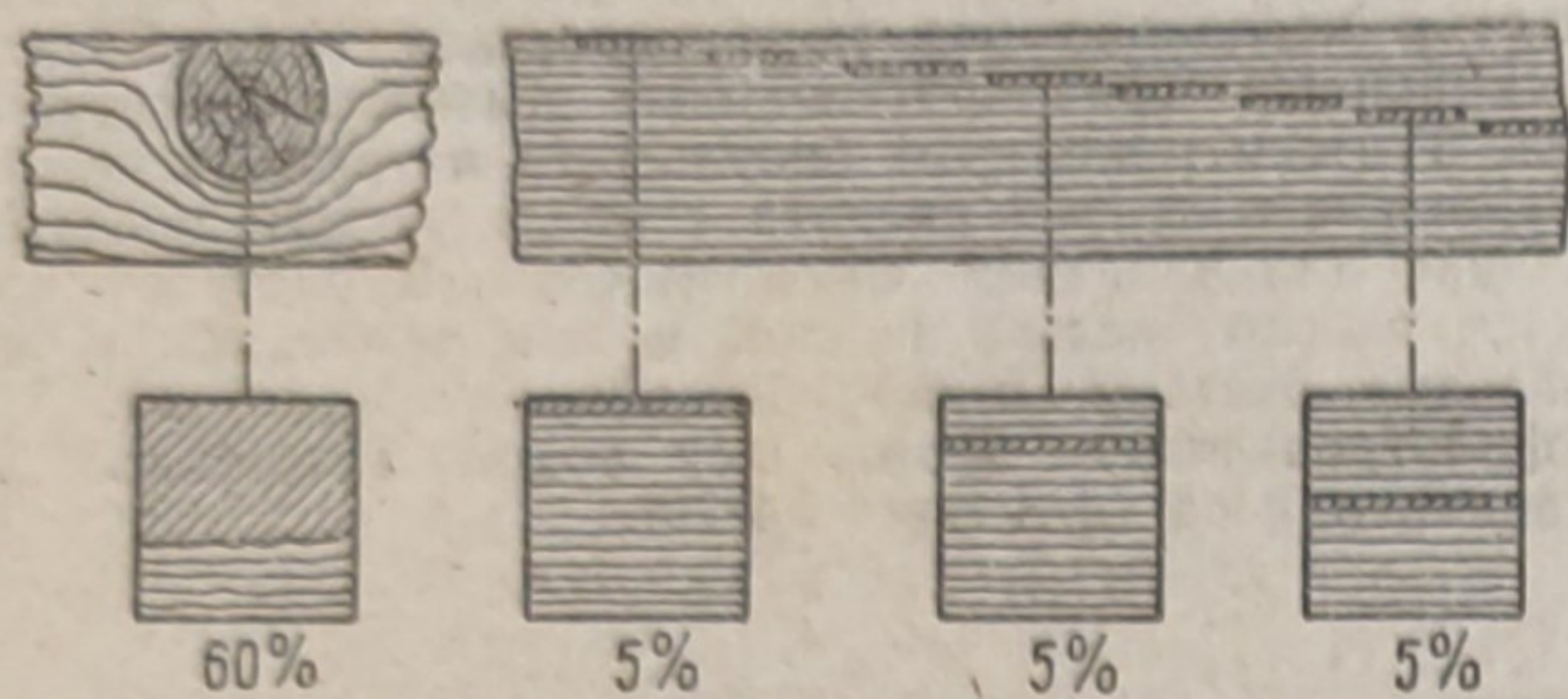


## Новейшие пути облагораживания древесины

(По докладу проф. Ф. Кольмана в Эберсвальде, Германия, опубликованному в журнале „Forstarchiv“ от 1-Г 1936 г., № 1, стр. 5—7)

Р. Л.

Из сравнительно слабо освещавшихся до сего времени в нашей специальной литературе новых способов придания древесине повышенных качеств заслуживают внимания следующие процессы, упоминаемые в указанном выше докладе.



Часть, занимаемая сукон в поперечном сечении

Уменьшение влияния фаута в результате разрезания древесины на слои

а) Образование составных брусков, пластин и листов из разрезанной на тончайшие слои (до толщины ниже 0,6 мм) древесины путем склеивания большого числа таких слоев с помощью искусственных смол; слои при этом могут быть расположены друг над другом или в одном направлении или под углами различной величины (в 90°, 45°, 30° и т. д.). Помимо достигаемого этим путем улучшения механических свойств древесины и ее водоустойчивости большой интерес представляет возможность в результате применения этого процесса свести почти на-нет вредное влияние ряда фаутов древесины, делающих невозможным ее применение для ответственных целей (авиостроение, транспортное строительство, машиностроение и т. п.) при обработке обычными способами. Каким путем достигается это устранение влияния фаутов, ясно видно из прилагаемого рисунка, где сук в цельном бруске (первый слева), занимающий 60% его поперечного разреза, при соответствующем расположении листов тончайшего шпона, полученного из этого бруска, в поперечном разрезе любой точ-

ки искусственного бруска, склеенного из указанных листов шпон, занимает уже только 5%.

б) Выработка так называемого лигнофоля — деревянных листов, склеиваемых искусственной смолой из сравнительно толстого шпона, причем плотность и крепость этих листов значительно повышены в результате запрессовки образующего их шпона под значительно повышенным против обычного давлением.

в) Изготовление армированной древесины с защитным верхним слоем из асбестоцемента, что придает обработанной этим путем древесине высокую огнестойкость.

г) Пропитка древесины маслом с целью получения материала, пригодного для изготовления самосмазывающихся подшипников. Такие подшипники не требуют подачи в них смазки со стороны, так как смазываются маслом, содержащимся в самой образующей подшипники древесине. Возможность обойтись без подачи смазки со стороны имеет особенно большое значение в тех производствах, где такая подача часто ведет к замасливанню и порче производимой на машинах высокоценной продукции, как например в текстильном производстве, в полиграфической промышленности.

д) Пропитка древесины с целью придания ей повышенной твердости кремнекислотой и другими веществами минерального происхождения (в стадии опытов).

е) Предложение использовать опилки, исходя из присущей им высокой впитываемости, для изготовления безопасных взрывчатых веществ путем обработки опилок нитроглицерином.

ж) Предложение изготовлять из опилок удобрение путем доведения их до набухания в крови или гнилостной (ихирозной) жидкости.

Из цифровых данных, приводимых Кольманом, интерес представляют следующие:

а) в Германии ежегодно (годы не указаны) консервирующей пропитке подвергается 3 млн. феметров рудничной древесины;

б) в США в среднем ежегодно с 1921 по 1930 г. потребление пропитанной древесины составляло 8 млн. феметров против в среднем половины этого количества ежегодно за 10 предшествующих указанному периоду лет;

в) применение волокнистых легких строительных плит в США в год (год не указан) составляет на душу населения 7 м<sup>2</sup>, а в Германии — менее 1 м<sup>2</sup>.

## Облагораженная древесина германского бука

О. Кремер, „VDJ“ 13/VI, № 24 (1936)

Р. Л.

В статье говорится об «облагораженной» древесине, получаемой путем склеивания — спрессовывания в одном направлении — тончайшего шпона. описанной автором в журнале „VDJ“ за 1935 г. в № 22 (см перевод в журнале «Механическая обработка древесины», 1935 г., № 11, стр. 54). В настоящей статье автор называет ее «слоистой древесиной» („Schichtholz“) и приводит лишь результаты облагораживания этим путем буковой древесины. Абсолютные механические качества такой слоистой древесины растут пропорционально количеству древесных слоев (срезов) в 1 см (толщины) такой древесины. Максимальные показатели, приведенные в статье для облагораженной древесины в 40 слоев на 1 см толщины, следующие (см. табл. 1 на стр. 27).

Механические качества, отнесенные на единицу веса, оказались оптимальными для слоистой древесины (из бука) с числом слоев около 30 на 1 см толщины.

Интересны данные испытаний слоистой древесины такого типа, в котором например каждый десятый слой поперечный. У древесины этого рода наблюдается понижение механических показателей примерно на 10%, зато значи-

тельно повышена стойкость — несгибаемость, что особенно важно потому, что слоистая древесина сейчас вырабатывается размерами до 4 м длиной и 200 мм толщиной.

Применяется слоистая древесина в авиостроении, в том числе и для изготовления воздушных винтов, в автостроении, для изготовления моделей и т. п.

Возможность дальнейшего усовершенствования слоистой древесины может осуществляться, во-первых, по линии повышения качества древесины — доведения путем сжатия (уплотнения) ее объемного веса даже до 1,4. Однако недостаток здесь в том, что такая древесина типа «лигно-стона», подвергаясь длительному воздействию влаги, значительно набухает. Отсюда необходимость усовершенствования по линии проклейки. Устранение влагопоглощения достигнимо путем склеивания с одновременной пропиткой тонкого шпона клеем влагоотталкивающим составом. Крупный минус в этом направлении тот, что этого рода готовая слоистая древесина не поддается соединению путем склеивания. Отсюда основная задача дальнейшего усовершенствования слоистой древесины — нахождение новых видов склеивающих пропитывающих веществ.



Таблица 1

| Род древесины                                                                           | Объемный вес | Механические показатели сопротивления в кг/см <sup>2</sup> |             |             | Содержание влаги в % | Поглощение влаги в % после 48-час. пребывания в воде |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------|-------------|-------------|----------------------|------------------------------------------------------|
|                                                                                         |              | сжатию                                                     | растяжению  | изгибу      |                      |                                                      |
| Красный бук (натур.) . . . . .                                                          | 0,60—0,77    | 500—720                                                    | 501—1 470   | 850—1 400   | 7—10                 | 62                                                   |
| Слоистая древесина из 40 слоев бука на 1 см толщины, склеенная пленкой „Тего“ . . . . . | 0,85—0,95    | 900—1 100                                                  | 1 400—1 745 | 1 500—2 000 | 4—7                  | 18                                                   |

## Влияние проламинов на образование растворителей при ацетобутиловом брожении

L. Weinstein L. Rettger, „J-of bacteriology“ XXV (1933 г.)

Е. Е.

Статья посвящена вопросам изучения условий образования ацетона и бутилового спирта при анаэробном брожении различных источников углеводов в полусинтетической среде при помощи bacter *Clostridium acetobutylicum*.

Опыты по исследованию условий образования растворителей производились с полусинтетической средой Робинсона:

$\text{KHPO}_4$ —1 г.,  $\text{MgSO}_4$ —0,2 г.,  $\text{NaCl}$ —0,01 г.,  
 $\text{FeSO}_4$ —0,01 г., пентон—5 г.,  $\text{H}_2\text{O}$ —1,000 см<sup>3</sup>

Среды засеивались шестью штаммами: st, k, го, M, J, и B *Clostridium acetobutylicum*.

Ацетон определялся модифицированным методом Мессингера.

Бутиловый спирт определялся во всех культурах согласно методу, разработанному Вейром и Реттгером (1927).

Метод состоит в отгонке в калиброванную колбочку, содержащую поташ.

Количественное определение оставшегося несброженным сахара производилось по методу Бенедик-Самоги с изменением Шафера и Хартмана.

В этой работе средой для посева являлась преимущественно 5%-ная болтушка кукурузного зернового затора.

Культуры перед посевом выдерживались в течение месяца в запаянных трубках.

Во всех проводимых опытах обнаружилось нормальное количество ацетона, но очень малое количество бутилового спирта.

Исследователи предположили, что причиной этого явления могла явиться неподходящая комбинация 23 различных сахаров, употребленных в опыте, а поэтому были проведены соответствующие опыты с засевом всех сахаров. Полученные результаты говорят о том, что форма сахаров не имеет влияния на образование бутилового спирта.

Тогда изучение было направлено на выявление других факторов, влияющих на образование бутилового спирта. Во всех проводимых в дальнейшем опытах употреблялась среда только с 3% глюкозы. Выяснилось, что ни концентрация пептона, ни наличие коллоидных веществ, ни содержащееся в зернах масло, ни реакция среды, ни метод достижения анаэробных условий, ни наличие большого количества минеральных веществ не оказывают заметного влияния на образование бутилового спирта.

Так как *Clostridium acetobutylicum* известен как активный протеолитик и так как значительные количества обоих сольвентов могут быть получены из богатого про-

теинами 5%-ного затора, то авторы попытались установить влияние прибавления к среде комплексов протеиновых веществ.

Опыты производились со следующими протеинами: чистый продажный казеин, яичный альбумин, проростки ячменя, зерна овса, глобулин, зерна ржи, глиадин пшеницы. Каждый из этих протеинов прибавлялся к среде Робинсона в количестве 5%. Опыт производился со всеми штаммами *Clostridium acetobutylicum*. Подопытные колбы выдерживались четверо суток в термостате при 37°, после чего был произведен анализ.

Из всех взятых для опыта протеинов только зеин дал количество растворителей, сравнимое с таковым, полученным из кукурузного затора. Зеин повысил образование растворителей в полусинтетической среде, которая в его отсутствие давала только ацетон при отсутствии бутилового спирта. Все данные, полученные в исследовании, показывают, что протеины, растворимые в алкоголе, необходимы для образования нормальных количеств обоих растворителей, причем выяснено следующее.

Проламины не действуют как катализаторы, ибо с уменьшением количества зеина в среде уменьшается и процентное содержание бутилового спирта. Растворители не образуются из проламинов, а для своего образования требуют наличия в среде углеводов. Растворимые же в алкоголе протеины необходимы для нормального бутилового брожения.

Опыты показали, что в присутствии проламмина или проламиносодержащих веществ ацетон и бутиловый спирт образуются из ксилозы, арабинозы и глюкозы в отношении 1:2. В отсутствии протеинов ацетон образуется, бутиловый спирт или совсем не образуется, или образуется незначительное количество его.

Производились такие опыты брожения сахаров, полученных из различного растительного сырья в отсутствие проламмина; в процессе брожения образовывалось только заметное количество ацетона.

Прибавление же зерна, которое содержит растворимые в алкоголе протеины, стимулирует образование и ацетона и бутилового спирта.

Как известно из вышеприведенных опытов, бутиловый спирт не образуется из проламинов, а также проламин не является катализатором в реакции образования бутилового спирта. Для разрешения этого вопроса был выдвинут ряд теорий. По всей вероятности проламины имеют физиологическое действие, а также влияют на метаболизм культуры.



# Справочный отдел

## Публикация о поступлении заявок на авторские свидетельства

За октябрь 1935 г.

- 176582 (6b, 17), 20 июня, Ю. К. Пеньковский — Устройство для сбраживания гидролизата и т. п.  
176243 (6i, 1), 11 сентября, А. И. Резников — Устройство для механического мытья бочек.  
176155 (12f, 3), 9 сентября, П. И. Маринчик и Я. И. Маринчик — Способ придания непроницаемости резервуарам для хранения легких углеводородов, кислот и т. п.  
175724 (12g, 1), 1 сентября, А. С. Фролов — Способ выявления пригодности индикатора для анализа.  
175949 (12e, 4), 5 сентября, Е. Е. Шпитальский и Н. Н. Камышан — Способ перемешивания жидкостей.  
176135 (12e, 4), 5 августа, В. Т. Ершов — Мешалка для жидкостей.  
175216 (12o, 17), 21 августа, А. Ф. Олейник и А. И. Золотаревский — Способ получения формалина.  
175260 (12g, 2), 23 августа, П. П. Леонов — Способ очистки древесного порошка от смол.  
177010 (22g, 7), 23 сентября, Г. В. Чучкин — асфальтопексовая масса для облицовки химваппаратуры.  
175668 (38h, 4), 31 августа, Е. Х. Ножников — Способ пропитки дерева.  
175993 (38h, 4), 7 сентября, С. Л. Алмазов и И. А. Алексеев — Способ пропитки древесины.

За ноябрь 1935 г.

- 176993 (6b, 12a), 23 сентября, Д. Г. Беломор — Нагревательное устройство для ректификационных аппаратов.  
177550 (6b), 2 октября, Е. Г. Парфенов и И. П. Бобрик — Устройство для регулирования давления в перегонных и ректификационных аппаратах.  
178656 (6b), 20 октября, Л. М. Гетерман — Устройство для улавливания спиртовых паров.  
178772 (6b, 89i), 22 октября, Б. В. Пустовойт — Способ гидролиза древесины.  
177971 (12g), 8 октября, Р. Л. Глобус — Способ изготовления катализатора.  
176978 (12o), 17 сентября, П. М. Руднев и М. М. Руднев — Способ изготовления реактива на формалин.  
175089 (12q), 19 августа, Е. И. Свенцицкий и М. В. Прошина — Способ извлечения фенолов из дегтей.  
177323 (12r), 28 сентября, Д. Н. Смирнов и Н. В. Феткович — Способ очистки сульфатного скипидара.  
178084 (12r), 10 октября, П. П. Леонов — Способ очистки жижики от смолистых веществ.

За декабрь 1935 г.

- 178221 (6b), 13 октября, А. М. Павлов — Ректификационная колонна деревянной конструкции.  
179912 (12o), 11 ноября, П. П. Леонов — Способ получения сложных эфиров из солей органических кислот.  
179921 (12o), 11 ноября, П. П. Леонов — Способ получения органических кислот из их солей.  
180435 (12o), 17 ноября, М. Я. Левшук и Е. Т. Белянина — Способ получения камфена из хлористого борнила.  
180579 (12o), 20 ноября, М. К. Василенко — Способ получения фурфурола.  
160655 (12r), 20 ноября, Н. В. Порошин — Способ нейтрализации и обезвоживания растворителей, получаемых сухой перегонкой дерева.  
179142, 179143, 179144, (38h), 28 октября, П. Т. Ермочков — Способ пропитывания дерева.  
180293 (38h), 16 ноября, В. А. Комаров и С. М. Симкович — Способ пропитки дерева и других пористых материалов полимерами дивинила.  
180537 (38h), 19 ноября, В. И. Козловский — Способ пропитывания деревянных бочек.  
178705 (12g, 89i), 21 октября, С. А. Колпашиников — Клапан автоклава для гидролиза древесины.

За январь 1936 г.

- Публикации, в которых не указан год поступления, относятся к 1935 г.  
181169 (6b), 26 ноября, В. А. Глебов — Пеногаситель для дрожжевого производства.  
181203 (6b), 28 ноября, Г. Я. Вольфсон — Механический пеногаситель для дрожжевого и аналогичных производств.

- 181370 (6b), 1 декабря, Л. Д. Красницкий — Способ получения сивушного масла из брагоперегонного аппарата.  
181662 (6b), 5 декабря, В. А. Чередник — Способ сбраживания гидролизатов.  
182018 (6b), 10 декабря, Д. К. Андреев — Фильтр для непрерывного сбраживания гидролизатов.  
182165 (6b), 13 декабря, В. А. Чередник и Н. Г. Мстиславский — Способ нейтрализации гидролизатов.  
182261 (6b), 13 декабря, В. С. Каминский — Способ сбраживания сахаров под разрежением.  
182951 (6b), 23 декабря, Ф. И. Гладкий — Способ непрерывного брожения.  
179867 (12a), 8 октября, А. М. Бакунов — Способ увеличения производительности перегонного аппарата.  
183171 (12a), 26 декабря, М. Н. Ткачев и Б. А. Горелик — Установка для выгрузки лигнина.  
182020 (12g), 10 декабря, Д. К. Андреев — Аппарат для непрерывной нейтрализации.  
182075 (12i), 11 декабря, Л. С. Эратов — Способ изготовления активированного угля.  
182080 (12i), 11 декабря, Л. С. Эратов — Способ получения активированного угля.  
181249 (12o), 29 ноября, П. Я. Иванников — Способ получения сложных эфиров.  
183166 (12o), 27 декабря, П. Ф. Филатов — Способ очистки камфары.  
181324 (12i), 1 декабря, И. Л. Соловейчик — Способ получения дегтя из бересты.  
181495 (12r), 2 декабря, А. Скриган — Способ переработки живицы.  
182408 (12r), 16 декабря, Н. А. Спасский — Способ переработки торфяной смолы.  
182841 (12r, 89i), 22 декабря, Л. М. Демидчук, и П. Н. Одинцов — Способ отделения уксусной кислоты от соляной.  
182970 (12r), 23 декабря, В. И. Шарков — Способ получения бесцветной смолы из березовой коры.  
182975 (12r), 23 декабря, А. Скриган и Е. И. Езерский — Способ анализа живицы.  
181500 (22f), 2 декабря, С. В. Якубович — Способ получения антикоррозионных красок.  
182341 (22g), 15 декабря, М. Л. Бондарь — Способ предохранения металла от коррозии.  
182169 (22h), 13 декабря, С. С. Воюцкий — Способ очистки лиственничной камеди.

За февраль 1936 г.

- Публикации, в которых не указан год поступления, относятся к 1936 г.  
180693 (10i), 13 июля 1935 г., К. М. Лукашев — Способ очистки подсмольной воды.  
183837 (12r), 5 января, В. И. Шарков — Способ получения метилового спирта из лигнина.  
183839 (12r), 4 января, Б. И. Лесников и Г. П. Кривохотский — Способ экстракции уксусной кислоты из подсмольной воды.  
184085 (12r), 4 января, Г. П. Кривохотский и П. И. Лесников — Способ получения креозота.

За март 1936 г.

- 185020 (6b), 21 января, Б. В. Пустовойт — Способ непрерывного брожения.  
184611 (12a), 15 января, Б. П. Воинов — Ректификационная установка.  
184946 (12a), 20 января, В. Г. Храмченко — Ректификационная тарелка.  
178396 (12c), 15 октября 1935 г., Е. А. Бауман — Способ получения метанола.  
185269 (12o), 25 января, А. З. Карпов — Способ получения метанола.  
185022 (12r), 21 января, С. С. Наметкин и В. Н. Берротэ — Метод переработки торфяной подсмольной воды.  
185089 (12r), 21 января, В. Е. Прокопов — Метод переработки подсмольной воды.

Заявки на патент

- 177538 (38h), 2 октября, иностранная фирма «Осмос» (о-во с ограниченной ответственностью) для предохранения дерева от гниения — действ. изобретатель ин-ц К. Шмиттуц — Способ консервирования дерева.



# Публикация о выдаче авторских свидетельств на изобретения

За октябрь 1935 г.

44527 (6b, 17), Ю. В. Медведев (159716 от 26 декабря 1934 г.) — Устройство для непрерывного сбраживания сахаросодержащих жидкостей, отличающееся тем, что соединенные в батарею герметические бродильные сосуды снабжены фильтрами в целях предупреждения уноса дрожжей или иных сбраживающих микроорганизмов и обусловленного этим ускорения сбраживания благодаря поддержанию более высокой концентрации дрожжей.

За ноябрь 1935 г.

44897 (6 b, 19), Опытный завод синтетического каучука лит. Б (заводское изобретение) (164592 от 5 марта 1935 г.) — Способ улавливания паров этилового и других спиртов, отличающийся тем, что спиртовые пары при пропуске газовой смеси через абсорбционную систему любого типа улавливают концентрированным раствором хлористого кальция с последующим выделением спирта из раствора обычным методом.

44910 (12o, 11), П. Я. Иванников (162445 от 7 февраля 1935 г.) — Способ изготовления катализатора для получения уксусноэтилового эфира из этилового спирта.

За декабрь 1935 г.

45260 (6a, 18), Н. П. Шульгин (152821 от 20 авг. 1934) — Устройство для гашения пены в дрожжевом производстве

За февраль 1936 г.

45907 (12 д1), Д. А. Андреев (170863 от 9 июня 1935 г.) — Конденсатор, в частности для конденсации камфары при ее производстве, состоящий из вставленных один в другой цилиндров, создающих полость для водяной рубашки, отличающийся тем, что оба цилиндра внизу имеют отодвинутые друг от друга кольцевые открытые снизу борты, которыми цилиндры опираются на не скрепленное с ними днище конденсатора, имеющее кольцевой выступ, расположенный между бортами цилиндров, с целью образования каналов для гидравлического затвора.

За март 1936 г.

46235 (10 b, 3), М. И. Пекшибаев (178670 от 20 окт. 1935 г.) — Способ брикетирования древесноугольной мелочи, отличающийся тем, что древесноугольную мелочь смешивают со смолой, предварительно растворенной в скипидаре, уксусной кислоте или спиртах, или же с подсмольной водой, содержащей в растворенном состоянии смолу, и подвергают брикетированию с последующей сушкой полученных брикетов в аппаратах, снабженных приспособлениями для улавливания, путем конденсации летучих паров растворителя.

О выдаче патентов

45228 (6в, 3), иностранец Евгений Штих (53652 от 27 авг. 1929) — Устройство для сбраживания сахаристых веществ.

БЕЛАРУСКІ  
ТЭХНАЛАГІЧНЫ ІНСТЫТУТ  
Імя С. М. КІРАВА  
БІБЛІЯТЭКА

Отв. редактор Акип Р. П.

Техн. ред. Е. Боброва.

Уполн. Главлита В—50733.

Уч. авт. л. 4,3.

Зн. в печ. л. 50400.

Формат 62×94

Объем 31½ печ. л.

Сдано в производство 22/VIII—36 г.

Подписано к печати 15/X—36 г.

Тираж 2750 экз.

8-я типография „Мособлполиграф“, улица Фридриха Энгельса, 46. Нар. 2945.



## ПОДПИСКА на 1937 г.

### ТЕХНИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ

#### ПОДПИСЧИКОВ

Журналы Гослестехиздата выполняются только со ссыла после поступления денег  
по мере денег необходимо перевести в декабре

В 1937

К... одного  
области  
политики, экономики и организации всех отраслей лес-  
ной промышленности.

Рассчитан на руководящих работников лесной промыш-  
ленности—экономистов, инженеров, техников, хозяйствен-  
ников, научно-исследовательских работников, преподава-  
телей и студентов вузов и втузов.

Журнал разрабатывает проблемы экономики, органи-  
зации и планирования в лесной промышленности, проб-  
лемы 3-й пятилетки, освещает вопросы планирования,  
организации производства, механизации трудоемких про-  
цессов, развития стахановского движения и показ пере-  
довых стахановских цехов и предприятий.

Отделы журнала: I. Планирование и экономика лесной  
промышленности. II. Механизация и капитальное строи-  
тельство. III. Организация и экономика лесного хозяйст-  
ва. IV. Труд и кадры. V. Районные проблемы. VI. Лес-  
ной экспорт. VII. Критика и библиография.

Подписная плата: на год—21 руб., полгода—10 р. 50 к.

### ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Ежемесячный научно-технический журнал.  
Орган Народного комиссариата лесной промышлен-  
ности.

Рассчитан на инженерно-технический персонал трестов,  
научно-исследовательских институтов, заводов, лаборато-  
рий лесохимической промышленности.

Журнал освещает научные достижения, технологию,  
экономику, развитие стахановского движения, проекти-  
рование и строительство во всех отраслях лесохимиче-  
ской промышленности, борется за дальнейшее развитие  
и усовершенствование существующих производств и  
уделяет большое внимание вновь возникшим отраслям  
лесохимии.

В журнале открыт специальный отдел, где освещаются  
все работы по сульфитным и сульфатным щелокам.

Подписная плата: на год 15 руб., полгода 7 р. 50 к.

### МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

Ежемесячный производственно-технический журнал,  
орган Наркомлеса СССР.

Рассчитан на руководящий и инженерно-технический пер-  
сонал деревообрабатывающей промышленности.

Основной задачей журнала является освещение и по-  
становка производственно-технических и научно-техни-  
ческих вопросов, связанных со стахановским движением.

Журнал имеет следующие отделы:  
техничко-экономический, научно-технический, обмен  
опытом, обзоры и корреспонденции с мест, иностранная  
техника, обзор заводских многотиражек, критика и би-  
блиография.

Подписная плата: на год 15 руб., полгода 7 р. 50 к.

### БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Ежемесячный научно-технический и производственно-  
экономический журнал в области бумажно-целлюлозной  
промышленности.

Орган Наркомлеса СССР.  
Журнал рассчитан на хозяйственников, экономистов, ин-  
женеров, техников, студентов и актив производственной  
общественности бумажной промышленности.

Подписная плата: на год 18 руб., полгода 9 руб.

### ЛЕСОРУБ И СПЛАВЩИК

Ежемесячный массово-производственный технический  
журнал, орган Наркомлеса СССР.

Рассчитан на лесорубов, возчиков, сплавщиков, маши-  
нистов, шоферов, трактористов, на руководящий, средний  
и младший технический персонал леспромхозов, лесо-  
участков, механизированных дорог.

Журнал освещает вопросы развертывания стаханов-  
ского движения на всех участках лесозаготовок и спла-  
ва, новейшие достижения стахановцев, использование  
механизмов в лесу и на сплаве, вопросы технической  
учебы, ход выполнения плана леспромхозами, механиз-  
мированными дорогами, лесопунктами, сплавконторами  
и т. д.

Журнал на конкретных опытах учит рабочих и работ-  
ниц лесозаготовок и сплава овладеть в совершенстве  
современной техникой.

Журнал проводит производственно-технические кон-  
сультации, освещает лучшие достижения иностранной  
техники, борется за создание постоянных кадров в лесу.

Подписная плата: на год 7 р. 20 к., полгода—3 р. 60 к.

### ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО И ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

Ежемесячный журнал Наркомлеса в области механиз-  
ации, рационализации и организации лесозаготовок и  
сплава.

Журнал освещает следующие вопросы: I. Проблемы  
организации лесозаготовок и сплава. II. Рационализа-  
ция и механизация лесозаготовок. III. Механизация сухо-  
путного транспорта леса. IV. Механизация сплавных ра-  
бот. V. Механизация погрузочно-разгрузочных работ.  
VI. Организация и техника подсочки. VII. Проблемы лес-  
ного хозяйства, лесоохраны и лесокультур. VIII. Обмен  
опытом и ответы на вопросы. IX. Обзор литературы,  
критика и библиография. X. Новости иностранной и  
лесотехнической литературы.

Подписная плата: на год 21 руб., полгода 10 р. 50 к.

### ДЕРЕВООБРАБОТКА

Ежемесячный массовый производственно-технический  
журнал, орган Наркомлеса СССР.

Журнал борется за развитие стахановского движения,  
за создание квалифицированных кадров, за качество  
продукции, за рентабельность, за повышение трудо-  
дисциплины и производительности труда.

Журнал на конкретном опыте учит рабочих лесо-  
пильного и деревообрабатывающего производства в  
совершенстве овладеть своим рабочим местом, орга-  
низовать по-стахановски свой труд и систематически  
повышать свои технические знания.

Журнал проводит производственно-технические кон-  
сультации по технологическому процессу производства  
и другим вопросам деревообработки.

Журнал рассчитан на младший и средний технический  
персонал и квалифицированных рабочих всех отраслей  
деревообрабатывающей промышленности.

Подписная плата: на год 8 р. 40 к., полгода 4 р. 20 к.

### ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ:

Гослестехиздатом г. Москва, Рыбный пер., 2, общественными организаторами  
подписки на предприятиях и повсеместно Союзпечатью и на почте.