

Курт Гесс

ХИМИЯ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ СПУТНИКОВ

Б5817

1/III 65

Lo

es

4/IV 65

20.4.67

67

07°

2

5817

СОУНБ им. В. Г. Белинского
<http://book.ugraic.ru/>

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugai.s.ru/>

СОУНЬ ИМ. В. И. БЕЛИНСКОГО

<http://book.igais.ru/>

KURT HESS

Die Chemie der Zellulose
und ihrer Begleiter

ACADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG 1928

547
K 437

ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ СПУТНИКОВ

Перевод с немецкого
З. РОГОВИНА И А. ПАКШВЕР
Под редакцией и с дополнениями
проф. П. ШОРЫГИНА

АРХИВ

1944 г.

1981

ЧИТ. ЗАЛ
Центр. обл. биб-ки
вп. Болдинского

ПРИГОХР. ИЛИЩ
СБЛ. БИБ. ПОТЕНИ
г. СВЕРДЛОВСК

ОНТИ—ГОСХИМТЕХИЗДАТ 1934
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

БЮ.
с 1902
В. Г. Беллинский
<http://book.ugraic.ru/>

Назначение книги—служить настольным руководством по химии целлюлозы. Рассчитана она на научных работников и аспирантов и студентов старших курсов вузов и представляет собою полноценно собранный материал по этому вопросу с глубоко-продуманной критической оценкой материала.

Книга снабжена редактором рядом дополнений и примечаний, предназначенных к тому, чтобы дать читателям возможность ознакомиться с главнейшими достижениями в области химии целлюлозы за последние годы (1930—1934 гг.).

СОУНБ им. В. Г. Белинского
<http://book.ugraic.ru/>

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Перевод и издание книги Гесса вызваны настоятельной необходимостью дать в руки советских научных работников солидную настольную книгу по химии целлюлозы. Книга Гесса по своей полноценности далеко превосходит все другие учебники и монографии по химии целлюлозы; по многим вопросам в ней собран исчерпывающий материал, и дана глубоко-продуманная критическая оценка его.

Так как Гесс закончил составление своей книги в начале 1928 г., то мне казалось необходимым и целесообразным снабдить ее дополнениями и примечаниями, чтобы дать читателю возможность ознакомиться с главнейшими достижениями в области химии целлюлозы за последующие годы (примерно, до января 1932 г.). Чтобы не нарушать целостности изложения Гесса, комментарии эти помещены в конце книги.

Хотя теоретические воззрения Гесса на сущность строения целлюлозы и не получили подтверждения в экспериментальных работах 1928—1931 гг., но ценность его книги несколько не уменьшилась от этого: теории и в дальнейшем будут эволюционировать в ту или иную сторону, но обширный материал, собранный и систематизированный Гессом, еще в течение долгого времени будет служить базой и отправным пунктом для экспериментальных и теоретических изысканий в различных областях химии целлюлозы.

П. Шорыгин

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Химик, работающий в области целлюлозы, остро ощущает отсутствие монографии, посвященной химии целлюлозы в ее современном развитии.

Известная книга Швальбе¹ „Химия целлюлозы“ не вышла в новом издании после 1911 года. Ценная книга Кросса и Бивена,² появившаяся впервые в 1895 г. и затем издававшаяся в 3-х незначительно переработанных изданиях (1903, 1916 и 1918 гг.), правда, и по сей день, при современном состоянии развития изучения целлюлозы, содержит обильный опытный материал и множество побуждений для новых исследований, но понятно, что и на этой книге вредно отражается отсутствие переработки результатов новейших исследований. Издаваемые теми же авторами с 1895 г. „Исследования“ (Researches)³ излагают без особой связи результаты отдельных важнейших работ, но не могут восполнить существующий пробел. Краткий учебник Э. Хейзера⁴ заполнил брешь в описательной литературе: при целесообразном подходе книга эта сможет дать начинающему ценную возможность обзора в изучаемой области.

Более разносторонни попытки создания подходящих сводок в области целлюлозы, исходившие со стороны техники. Не считая более мелких отдельных работ,⁵ появился ряд ценных исследований, обнимающих область цел-

¹ C. G. Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, unter besonderer Berücksichtigung der Textil und Zellstoffindustrien. Gebr. Borntraeger, Berlin (1911).

² C. F. Cross и E. J. Bevan, Cellulose and outline of the chemistry of the structural elements of plants with reference to their natural history and industrial uses. Longmans, Green & Co., London (1918).

³ C. F. Cross и E. J. Bevan, Researches on cellulose (1895—1900); Researches on Cellulose (1900—1905); Researches on Cellulose (1905—1910); C. F. Cross и C. Dorée, Researches on Cellulose (1910—1922). Longmans, Green & Co., London.

⁴ Emil Heuser, Lehrbuch der Zellulosechemie für Studierende an Technischen Hochschulen und Universitäten, sowie für Zellulosefachleute, 3 изд. Gebr. Borntraeger, Berlin (1927).

⁵ Ср. напр. B. R. Escalés, Die Schliessbaumwolle, Velt & Co, Leipzig (1905); C. Hausermann, Die Nitrozellulosen, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1914); C. Piest, Die Zellulose, ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften, F. Enke, Stuttgart (1910); E. C. Worden, The Technology of Cellulose-Esters (1921); F. Reinthaler, Die Kunstseide, J. Springer, Berlin (1926).

люлозы, наиболее интересующую технику; авторами этих работ были: Клемен и Ривьер,¹ затем Холль² и наконец Готтенрот.³ Но, конечно, краткий и более или менее удачный общий обзор химии целлюлозы, приведенный в этих книгах, не может заменить полного, обнимающего все результаты, изложения.

За последние годы⁴ появилось много разнообразных книг по химии древесины. Мы обязаны Шоргеру,⁵ Хаулей и Уайзу,⁶ а также Хэггунду⁷ появлением подробных монографий. Но химия целлюлозы затронута в этих книгах лишь более или менее поверхностно.

Наконец, целлюлоза описывается также в отдельных работах, посвященных высшим углеводам, появлением которых мы обязаны Прингсхейму⁸ и Карреру.⁹ Эти работы не преследуют цели дать полное изложение химии целлюлозы и содержат лишь краткие главы, посвященные отдельным вопросам, показавшимся авторам достойными особого внимания.

Поэтому, когда издательство предложило мне написать монографию, посвященную целлюлозе, я согласился, несмотря на ряд серьезных возражений в виду неполноты существующей по целлюлозе литературы. Мы должны считаться с тем, что проблема целлюлозы еще не разъяснена; все вопросы, относящиеся вообще к клеточной стенке и особенно к целлюлозе, находятся в настоящее время в стадии разработки и во всяком случае еще долго не будут разрешены. Поэтому изложение многих важных глав должно было остаться неполным. Во многих случаях мы вообще могли лишь поставить вопросы, которые не смогли получить окончательного разрешения. Часто казалось наиболее целесообразным ограничиться лишь изложением различных наблюдений. В виду подобной неполноты мы старались по возможности учесть всю имеющуюся литературу и привести всю библиографию с целью помочь исследователю, работающему в настоящее время, и подготовить появление в будущем лучшей книги.

Мы учли огромное значение явлений набухания в области целлюлозы, которые одинаково важны с точки зрения науки и техники, и поэтому изложили их в виде особого отдела книги. Этот отдел мог быть составлен только специалистом. Я выражаю глубокую благодарность Катцу из Амстердама, который, обладая специальными знаниями и собственными обширными исследованиями, согласился взять на себя эту трудную задачу.

Я выражаю также благодарность проф. д-ру Халлеру из Рибен близ Базеля за дополнение о крашении целлюлозных волокон.

В заключение я обращаюсь с просьбой ко всем товарищам по работе помочь мне дружескими указаниями на допущенные мною неправильности. Особенно я буду благодарен моим коллегам-техникам за возможные указания из области их обширного опыта.

Курт Гесс

Берлин-Далем
Февраль 1928

¹ L. Clément и C. Rivière, Die Zellulose, die Zelluloseverbindungen und ihre technische Anwendung; в немецкой обработке K. Bratring. J. Springer, Berlin 1923.

² A. J. Hall, Cotton-Cellulose, its Chemistry and Technology. E. Benn Ltd. London (1924).

³ V. Hottenroth. Die Kunstseide. S. Hirzel, Leipzig (1926).

⁴ Книги появились, когда наша работа была почти закончена.

⁵ A. W. Schorger, The Chemistry of Cellulose and Wood. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, (1926).

⁶ L. F. Hawley и L. E. Wise, The Chemistry of Wood, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, (1926).

⁷ E. Hägglund, Holzchemie. Akad. Verlags-Ges. m. b. H., Leipzig (1928).

⁸ Hans Pringsheim, Die Polysaccharide. J. Springer, Berlin (1923).

⁹ P. Karrer, Die polymeren Kohlenhydrate. Akad. Verlags-Ges., Leipzig (1925).

СОКРАЩЕНИЯ В ССЫЛКАХ НА ЛИТЕРАТУРУ¹

Периодические издания

A.	Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique.
Am.	American Chemical Journal.
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
A. P.	Amerikanische Patentschrift.
A. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar.	Archiv für Pharmazie.
A. Sc.	Arch. Sciences phys. et. nat. Genève.
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bio.	Biochemische Zeitschrift.
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France.
Bl. M.	Bulletin de Mulhouse.
Bot.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft.
C.	Chemisches Zentralblatt.
Cell.	Cellulosechemie (Beilage zum Papier-Fabrikant); изд. Н. Pringsheim.
Chem. N.	Chemical News.
Ch. I.	Chemische Industrie.
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung.
C. r.	Comptes Rendus de L'Academie des Sciences.
D.*	Dinglers Polytechnisches Journal.
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.
E. P.	Englische Patentschrift.
F. P.	Französische Patentschrift.
F. Z.	Färber-Zeitung.
G.	Gazzetta Chimica Italiana.
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (Hoppe-Seyler).
Helv.	Helvetica Chimica Acta.
Ind. Eng.	Journal of Industry and Engineering Chemistry.
J.	Jahresberichte der Chemie.
J. Bot.	Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
J. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
J. Physic. Ch.	Journal of Physical Chemistry.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
Koll. B.	Kolloidchemische Beihefte.
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift.
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
M.	Monatshefte für Chemie.
N.	Die Naturwissenschaften.
Oe. Ch. Z.	Oesterreichische Chemiker-Zeitung.
Oe. P.	Oesterreichische Patentschrift.
P. P.	Der Papier-Fabrikant.
P. C. H.	Pharmazeutische Centralhalle.
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Ph. Z.	Physikalische Zeitschrift.
Proc.	Proceedings of the Chemical Society.
Rec.	Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas.
Rev.	Revue générale des Sciences pures et appliquées.
S. Bayr.	Sitzungsberichte der Bayrischen Akad. d. Wiss.
S. Pr.	Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss.
Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
Soc. Dy.	Journal of the Society of Dyers and Colorists.
S. Sächs.	Sitzungsberichte der Sächsischen Akad. d. Wiss.
S. Wien	Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wiss.
T. Inst.	Journal of the Textile Institute.
Z. a. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie.

¹ Сокращения соответствуют, по возможности, Beilstein'у, Handbuch der organischen Chemie. 4 изд., J. Springer, Berlin, 1918, стр. XXV, а также Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chemie. G. Thieme, Lipzg, 1925, 3 изд. стр. XXIV. Другие периодич. издания сокращены согласно указаниям, изданным Химическим издательством. Редкие издания в тексте сокращены так, чтобы не вызывать сомнений.

Z. Angw.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. F. I.	Zeitschrift für Farben-Industrie (прежде für Farben und Textil-Chemie).
Z. Kr.	Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie.
Z. N. G.	Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs-und Genussmittel.
Ж.	Журнал Русского Физико-Химического Общества.

КНИГИ

Abh. Kohle I—VII	Franz Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. I—VII, Gebr. Borntraeger, Berlin 1917—1925.
Cross-Bevan	C. F. Cross and E. J. Bevan, Cellulose, Longmans, Green & Co., London 1918 (послед. изд.).
Cross-Bevan Res.	C. F. Cross and E. J. Bevan, Researches on Cellulose, там же 1895—1900; 1900—1905; 1905—1910; 1910—1922 (с C. Dorée) London.
Czapek	F. Czapek, Biochemie der Pflanzen. G. Fischer, Jena 1915.
Hall	A. J. Hall, Cotton-Cellulose. E. Benn Ltd., London 1924.
Heuser	Emil Heuser, Lehrbuch der Zellulosechemie. Gebr. Borntraeger, Berlin 1923. Имеется русск. перев. Э. Хейзера. Руководство по химии целлюлозы, ГХТИ Ленинград, 1933.
Karrer	P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925.
Meyer-Jacobson	Viktor Meyer und Paul Jacobson. Lehrbuch der organischen Chemie, Veit & Co., Leipzig 1913, 2 изд.
Molisch	H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze. G. Fischer, Jena 1921, 2 изд.
Pringsheim Pol.	H. Pringsheim, Die Polysaccharide. J. Springer, Berlin 1923.
Pringsheim Zuck.	H. Pringsheim, Zuckerchemie. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925.
Schwalbe	C. G. Schwalbe, Die Chemie der Zellulose. Gebr. Borntraeger, Berlin 1911.
Schwalbe-Sieber	C. G. Schwalbe und R. Sieber, Die Betriebskontrolle in der Zellstoffindustrie, J. Springer, Berlin 1925.
Strasburger	E. Strasburger, F. Noll, H. Schenck, A. F. W. Schimper, Lehrbuch der Botanik, G. Fischer, Jena 1923.
Tollens	B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. J. A. Barth, Leipzig 1914, 3. изд.
Wiesner	J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, I—III. W. Engelmann, Leipzig 1921.
van Wisselingh	C. van Wisselingh, Die Zellmembran. Gebr. Borntraeger, Berlin 1926.

ВМЕСТО ВВЕДЕНИЯ

Химия любого природного вещества может быть изложена тем полнее, чем лучше могут быть объяснены его химические и физические свойства его химическим строением. В случае целлюлозы знание структуры еще не соответствует тому изобилию опытного материала, который был накоплен в течение почти ста лет. Несоответствие изобилия наблюдений и скудности их толкования в рамках обычной теории валентностей еще и сегодня мешает полноте изложения химии целлюлозы. Но все же результаты изучения целлюлозы, полученные в течение последних пяти лет, дают несколько больше возможностей для изложения химии целлюлозы. Различные работы, выполненные разнообразными методами, не дали еще согласованных во всех деталях результатов. Но все же в основном видна связь между этими результатами, и в недалеком будущем можно ожидать оформления законченной химии целлюлозы, которая сможет полностью объяснить все без исключения собранные наблюдения.

Целлюлоза, на ряду с крахмалом, является самым важным представителем большой группы, повидимому, аналогично построенных природных веществ, которые в настоящее время получили общее название мицеллярных углеводов¹ и, как известно, имеют огромное биологическое значение. При изучении целлюлозы выступают особенно ярко те трудности, которые встречаются при экспериментальном изучении всего класса этих веществ; они не ограничиваются только мицеллярными углеводами, но встречаются при изучении также и других важных групп, например, белков, каучука и других природных веществ. Хотя предлагаемая книга занимается только химией целлюлозы, но в интересах получения возможно более широких обобщений мы не можем отказаться от изложения более глубоких связей и поэтому кратко коснемся особых трудностей, общих для огромной группы природных веществ.

Большинство органических веществ может быть точно охарактеризовано формой кристаллов, точкой плавления, растворимостью, молекулярным весом и т. п. Перечисленные свойства позволяют судить о химической однородности вещества; тем самым выполняется основное требование для успешного разъяснения химического строения. На этом основании органической химии удалось с беспримерным успехом разъяснить строение огромного числа природных веществ. Неутомимые органики, без сомнения, сумеют так же успешно выяснить еще неизвестное строение некоторых веществ, пользуясь их химической однородностью и применяя методику, обладающую почти математической точностью.

Но всем веществам, которые нас более всего интересуют, т. е. мицеллярным углеводам, белковым веществам, каучуку и т. п., одинаково свойственна трудность точного физического определения, вследствие чего отпадает возможность контроля их химической однородности. Для большинства этих веществ неизвестно, кристалличны ли они и могут ли быть переведены в кристаллическую форму. В настоящее время для многих из этих веществ можно принять кристаллоподобное строение, но это строение определяется только таким методом (рентгеновским), который не дает еще безусловной гарантии химической однородности вещества. К тому же эти вещества не только не имеют измеримого давления паров, но и не дают молекулярных растворов ни в одном из растворителей. Поэтому обычные методы определения молекулярного веса, основанные на законах осмотического давления, в данном случае непригодны, знание же молекулярного веса совершенно необходимо для выяснения химического строения. Нужно было искать новых

¹ Ср. также стр. 28.

методов для суждения о молекулярном весе; но они только еще разрабатываются, и обоснованность их применения вызывает еще сомнения. Методы физически точного определения изучаемых веществ находятся в настоящее время также только в первоначальной стадии разработки, хотя они являются необходимой предпосылкой для окончательного успеха химического изучения веществ.

Несмотря на эти трудности, препаративное изучение веществ уже давно развивалось собственными путями.

Мы видели, как Э. Фишер и Франц Гофмейстер, не дожидаясь выяснения химической однородности белков, смогли формулировать в общих чертах амидоподобное строение этих веществ. Мы видим, как глюкозидная связь сахаристых веществ, подтвержденная изучением моделей, применяется также для объяснения строения „полисахаридов“, и мы, вместе с Карлом Гарриесом, принимаем существование в каучуке многозвенных колец или цепей ненасыщенных углеводородов. Во всех трех областях мы встречаемся с той же гипотезой построения молекулы, которая создалась из-за отсутствия методов определения молекулярного веса. Неспособность указанных веществ к образованию настоящих растворов, прямо противоположная свойствам простых элементарных молекул, из которых они построены, а также и другие исключительные физические свойства, в роде чрезвычайно сильного набухания, объясняются особенно большим молекулярным весом, получающимся в результате соединения множества простых элементарных молекул.

Все разбираемые здесь различные природные вещества рассматриваются с общей точки зрения, как обладающие ненормально высоким молекулярным весом, что побуждало уже и раньше и особенно часто побуждает в последнее время к сравнительному изучению названных веществ.¹

В настоящее время можно с уверенностью сказать что хотя органическое исследование дало во всех трех областях много серьезных результатов, но для правильного толкования их, для разрешения вопросов строения—необходимо для всех трех групп веществ вернуться к основным исходным проблемам; только от этих проблем зависит окончательное выяснение строения.

1. Являются ли вещества, принадлежащие к указанным трем группам, действительно химически и физически однородными?

2. Каково структурно-химическое ограничение однородного вещества, т. е. каков его молекулярный вес в более узком, химическом смысле слова?

Несомненно, во всех трех областях исследователи вновь возвращаются в последнее время к этим первичным вопросам. Мы должны приветствовать это, так как только на этом пути мы можем ожидать окончательного разъяснения своеобразного химического строения всех этих веществ.

Убеждение, что особенности химических свойств целлюлозы и крахмала основаны на их принципиально одинаковом или подобном строении, многократно приводило к совместной экспериментальной обработке этих веществ,² а также к совместному изложению в литературных обзорах.³ Дальнейшее развитие показало, что успешное изучение проблемы целлюлозы началось лишь тогда, когда целлюлоза была подвергнута исследованию, соответственно своеобразию ее свойств, независимо от методов и взглядов, существующих при изучении крахмала. В настоящее время, наоборот, изучение целлюлозы дало такие результаты, которые способствовали нашему познанию родственных углеводов, например, картофельного крахмала, гликогена, инулина, маннана из каменного ореха и т. п. Таким образом, приступая к изложению

¹ Ср. напр. ряд докладов о „высокомолекулярных веществах“ на собрании естествоиспытателей в Дюссельдорфе осенью 1926 г. Доклады: M. Bergmann, B. 59, 2973 (1926); H. Mark, B. 59, 2982 (1926); E. Waldschmidt-Leitz, B. 59, 3000 (1926); H. Pringsheim, B. 59, 3008 (1926); H. Staudinger, B. 59, 3019 (1926); R. Pummerer, Z. Angew. 39, 1181 (1926); K. Hess, Z. Angew. 39, 1189 (1926).

² P. Karrer, Z. Angew. 35, 85 (1922); H. Pringsheim, Z. Angew. 35, 345 (1922).

³ Ср. напр. Hans Pringsheim, Die Polysaccharide, 2 изд. J. Springer Berlin. (1923).—P. Karrer, Die polymeren Kohlenhydrate. Akad. Verlagsges. Leipzig (1926).

химии целлюлозы, мы одновременно надеемся, что она поможет выяснить природу и других углеводов того же типа и вообще будет содействовать разъяснению одного из самых важных вопросов современной химии,—вопроса о строении „высокомолекулярных природных веществ“.

Излагая предмет, мы должны, с одной стороны, принять во внимание, что целлюлоза обладает определенной формой, образует основу растительных клеточных стенок, т. е. является организованным природным веществом. С другой стороны, следует обратить внимание на то, что целлюлоза в большей или меньшей степени всегда смешана с веществами другой химической природы. Так как форма важна для понимания физических и химических свойств целлюлозы, а знание ее спутников необходимо для испытания и оценки ее химической чистоты и однородности, то получается следующее естественное расположение материала.

А. Нахождение. Б. Морфология и развитие. В. Спутники целлюлозы. Г. Целлюлоза. В отделах А до В изложено то, что связано с естественным происхождением целлюлозы и необходимо для возможно более полного понимания главного отдела Г.

А. НАХОЖДЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

Целлюлоза является главной составной частью мембраны клеток высших растений. В смеси с другими компонентами клеточных стенок она составляет до 60% древесной массы всех деревьев и кустарников. По распространенности в природе целлюлоза занимает поэтому безусловно первое место среди всех органических веществ. Согласно оценке Шредера,² вся масса углерода, соответствующая общему количеству всех растений на земле, эквивалентна 1000—1100 миллиардам кг углекислоты. Примерно 90% этого количества приходится на листья и древесину. Среди углеродистых соединений, входящих в состав древесины и листьев, превалирует целлюлоза. Ни одно другое органическое вещество земного шара не может достигнуть подобных астрономических цифр.³

У явнотрачных (фанерогамных) растений встречается очень немного тканей, клеточные стенки которых совершенно не содержат целлюлозы. Здесь можно упомянуть о некоторых частях стенок пробковых клеток⁴ и о кутикуле, которая покрывает в качестве покровной кожицы почти всю ассимилирующую часть растений. Вообще же содержание целлюлозы в мембранах различных тканей колеблется весьма сильно. Сухое вещество молодых листьев часто содержит не более 10%, более старые листья содержат до 20% целлюлозы. Особенно богаты целлюлозой, как уже было указано, ткани древесины и коры; они часто содержат более 60% целлюлозы; семенные волоски хлопка имеют, вероятно, самое высокое содержание целлюлозы, т. е. свыше 90%.

Все источники целлюлозы, выдающиеся по высокому содержанию ее или по высокому ее качеству, давно уже нашли себе важное техническое применение и привлекают к себе величайшее внимание техники, экономики и науки.

Вопрос о нахождении целлюлозы в низших растениях является предметом целого ряда ботанических исследований. Очень часто взгляды исследователей

¹ При составлении этой и следующей главы я пользовался специальными советами д-ра Вилкельмана.

² H. Schroeder № 7, особенно 28/29 (1919).

³ H. Fischer подсчитал количество красящего вещества человеческой крови (гемина) всего населения земного шара, которое оказалось равным 22 миллиардам кг; эта величина весьма скромна по сравнению с количеством целлюлозы. Z. Angew. 38, 981 (1925).

⁴ P. Karrer, I. Peyer и Z. Zega, Helv. 5, 853 (1922) обнаружили при ацетоллизе пробковых тканей смесью ацетилбромида с бромистым водородом образование небольшого количества ацетобромцеллобромида, откуда можно заключить о небольшом содержании целлюлозы [по F. Zetzsche и G. Rosenthal, Helv. 10, 367 (1927)—около 1,5—2%].—C. van Wisselingh (Wisselingh, стр. 244) уточняет полученные результаты, указывая, что целлюлоза содержится только в самой клеточной стенке пробки, но не в пробковом веществе.

по этому вопросу противоречат друг другу. Ботаники называют целлюлозой те составные части клеточных стенок, которые нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах, окрашиваются хлорцинкиодом в фиолетовый цвет и иодом с серной кислотой в синий цвет, растворимы в медно-аммиачном растворе и „из полученного раствора вновь могут быть выделены в виде сферокристаллов“. Приведенные здесь качественные признаки безусловно лишь с трудом могут давать абсолютно правильные указания о присутствии целлюлозы, тем более, что и сами реакции могут привести к ошибочным результатам, если не проводить их с чистыми препаратами целлюлозы при точно определенных условиях. К этому надо добавить, что эти реакции не однозначны. Людтке¹ установил, что углевод маннан В, полученный из маннозы и встречающийся в так называемой промежуточной пластинке клеточной стенки каменного ореха, который безусловно не идентичен с целлюлозой, также показывает цветную реакцию с хлорцинкиодом. Корренс² получил „сферокристаллы“ при тех же условиях из мембран *Caulerpa*, безусловно не содержащих целлюлозы.

Если подвести итог всем произведенным до сего времени работам о нахождении целлюлозы, то получается примерно следующая сводка:

В миксомицетах целлюлоза встречается лишь в немногих формах.

По де-Бари и Виганду³ она встречается в самых внутренних слоях стенок спорангий, по ван-Висселингу⁴ в *Didymium Squamulosum*.

Среди бактерий целлюлоза найдена, согласно указаниям многих исследователей,⁵ только в *Bakterium xylum*. В других исследованных случаях полученные сперва положительные результаты оказались впоследствии ошибочными или же не могли быть подтверждены.⁶

Для грибов, размножающихся спорами, в настоящее время установлено, что их клеточные стенки не содержат целлюлозы.⁷ Прежние исследователи предполагали существование целлюлозы в дрожжевых грибах на основании данных элементарного анализа и даже назвали ее целлюлозой дрожжей; но это предположение неверно, по всей вероятности уже потому, что мембраны дрожжей нерастворимы в медноаммиачном растворе.

Наоборот, в клеточных мембранах настоящих грибов присутствие целлюлозы повидимому действительно было обнаружено много раз, хотя и в этом случае доказательство ее нахождения затруднительно, так как цветные реакции, характерные для целлюлозы, могут оказаться сомнительными, вследствие присутствия примесей (хитин),⁸ но все же из критического исследования ван-Висселинга⁹ можно сделать вывод, что нахождение целлю-

¹ M. Lüdtkke, A. 456, 209 (1927).

² C. Correns, Bot. 12, 355 (1894); ср. также O. Bütschli, Verhandl. d. Naturw.-med. Vereins Heidelberg n. F. 5 (1894).

³ A. de Bary, Morphologie der Pilze (1866), стр. 302; A. Kiesel, 150, 102 (1925).

⁴ C. van Wisselingh, J. Bot. 31, 619 (1898).

⁵ Brown, Soc. 49, 432 (1886); M. W. Beijerinck, Folia microbiol. 1, 3 (1912); Wisselingh, стр. 8, 43.

⁶ Ср. G. I. Mulder, A. 46, 207 (1843); O. Emmerling, B. 32, 541 (1899); W. F. K. Surin-gar, реф. у Wisselingh, стр. 43; E. Haller, Bot. Ztg. 24, 203 (1886); M. W. Beijerinck, Folia microbiol. 1, 3 (1912); A. Hammerschlag, S. Wien 97, II, 986 (1888); I. Dreyfuss, 18, 358 (1894); Dzierzowski и de Rekowski, Arch. Sciences biol. 1, 167 (1892); V. Bovet, S. Wien. 97, II, 971 (1888); M. Nencki и F. Schaffer, J. pr. 20, 443 (1879); G. Baudran, C. r. 142, 657 (1906); E. C. Hansen, Compt. rend. Carlsberg. 1, 49 (1879); L. Vincenzi, 2, 181 (1887); W. Braeutigam, Pharm. Zentralbl. 30, 534 (1892); H. Aronson, Arch. f. Kinderheilkunde 30, 23 (1900); F. Seiler, Diss. Münster (1905); C. van Wisselingh, Pharm. Weekbl. (1916), № 33 и 34; реф. Wisselingh, стр. 43.

⁷ Ср. L. Liebermann и B. v. Bitto, Zentralbl. f. Physiologie 7, 857 (1894).

⁸ Ср. в первую очередь старые работы A. Payen, C. r. 9, 296 (1839); J. Schlossberger и O. Doering, A. 52, 106, 113 (1844); P. F. H. Fromberg, J. pr. 32, 198 (1844); E. Fremy, J. 1859, 529; A. de Bary, Morphologie der Pilze, Leipzig (1884), стр. 7; Coemans, реф. у Czapek, т. I, стр. 633; Caspari, S. Pr. 1855; C. Richter, S. Wien 83, 494 (1881); L. Mangin, C. r. 117, 816 (1893); I. Dreyfuss, 18, 358; E. Gilson, B. 28, 821 (1891).

⁹ C. van Wisselingh, J. Bot. 31, 619 (1898).

бных волокнах рами и т. п., длина может достигать 25 см,¹ в млечных трубках—даже нескольких метров.²

Чаще всего окружающие клетку стенки не являются равномерным образованием с везде одинаковой толщиной. Следует обратить внимание на то, что между клетками должно существовать сообщение, которое поддерживает непрерывный обмен веществ через все растение.

Обмен веществ происходит через особенно тонкие места клеточного покрова, которые называются порами. Чтобы разъяснить, как сложна иногда клеточная стенка, мы здесь кратко опишем устройство этих пор.

Пора состоит из канала, соединяющего две клетки, которые отграничиваются друг от друга только тонкой пленкой, имеющейся в этом канале. Поры часто имеют устья, т. е. утолщенная клеточная стенка имеет расширения, направленные наружу. Поры, имеющие подобные устья со стороны обеих клеток (ср. рис. 1), называются окаймленными.

Но и вне зависимости от этих образований клеточная стенка не гомогенна. Под микроскопом можно видеть, что стенка состоит из отдельных слоев,

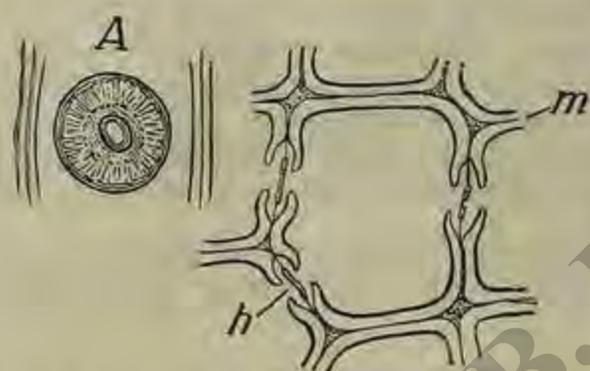


Рис. 1. 540-кратное увеличение. Окаймленная пора из древесины сосны. Слева (А)—радиальный продольный разрез с окаймленной порой в плоскости разреза. Справа—поперечный разрез через трахеиду (ср. стр. 14) с окаймленными порами, *m*—средние пластинки, *h*—устье (по Страбургеру, стр. 57).

которые отличаются друг от друга различным светопреломлением. Различие становится еще глубже, если изучать способность набухания; в этом случае слои оказываются состоящими из отдельных пластинок. Правда, различное светопреломление во многих случаях, вероятно, может быть объяснено в соответствии с взглядами Негели,³ различным содержанием воды в химически гомогенном веществе; но, с другой стороны, существуют также слоистые клеточные мембраны, в которых слои не исчезают при высыхании, и оптическое различие должно быть объяснено химическим различием отдельных слоистых зон.⁴

Различные исследователи пытались искать еще более тонкие различия в структуре клеточной мембраны, чем описанная слоистость. Негели⁵ предположил, что мембрана в конце концов может быть разложена на мелкие элементы (мицеллы, ср. стр. 177), которые соединены в тонкие фибриллы. Он создал гипотезу о клеточном веществе, состоящем по меньшей мере из двух веществ, из которых одно существует в виде более крупных кристалликов (мицелл), другое же, состоящее из мелких частиц, до известной степени играет роль склеивающего вещества—цемента между элементами стенки. Нагревая клеточную стенку в течение 24 часов при 50–60° с разведенной соляной кислотой, Виснер⁶ думал, что ему удалось добиться распада клеточной стенки до мельчайших элементов, названных им „дерматозомами“, так как он получил тонкую пылеобразную массу. Далее следует указать на интересные работы Хаберландского института; оказалось, что под действием бактерий и грибов на поверхности целлюлозных волокон появляются фигуры

¹ Wiesner, том III, стр. 219.

² Strasburger, стр. 59.

³ C. v. Nägeli, Beitr. z. wissenschaftl. Bot. I, 4 (1858); Bot. Mitt. II (1866); ср. также C. Correns, J. Bot. 23, 254 (1891).

⁴ Wisselingham, стр. 208/209; ср. также стр. 102.

⁵ C. v. Nägeli и S. Schwendener, Das Mikroskop, W. Engelmann, Leipzig 1877, стр. 424–425; C. S. Nägeli, см. в его работе, Theorie der Gärung; (R. Oldenbourg, München (1879) примечание о молекулярных соединениях, стр. 121 и след.; P. Klason, P. F. 22, 373 (1924); R. O. Herzog, N. 12, 955, 959 (1924); B. 56, 1254, 1256 (1925); Z. Angew. 39, 297 (1926).

⁶ J. v. Wiesner, S. Wien 93, I, 17 (1886); 99 (1890).



Рис. 2 (1:76).



Рис. 3 (1:76).



Рис. 4 (1:62).



Рис. 5 (1:62).



Рис. 6 (1:62).

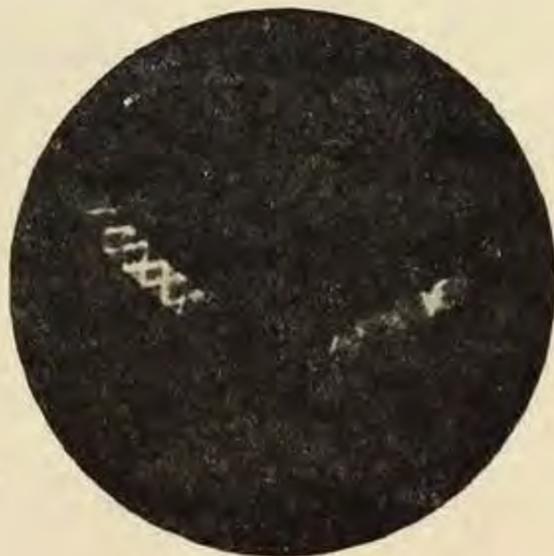


Рис. 7 (1:76).

Рис. 2, 3, 4, 5 и 6. Строение кристалликов волокон рами, выявленное путем частичного ацетилирования по Гессу и Шульце.

Рис. 7. Хлопковое волокно, обработанное по способу Гесса и Шульце.

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugais.ru/>

КНИЖ. ЗАПИСИ
ОБЛ. ВСЕ КОТЕНИ
Г. СВЕРДЛОВСК

коррозии, которые подтверждают существование отдельных структурных элементов мембраны. Хаберланд и Цунц¹ наблюдали на поверхности древесных волокон березы после прохождения через пищевод овцы определенные фигуры коррозии, которые привели их к убеждению, что утолщения клеточных стенок состоят из более устойчивых фибрилл и легко растворимого склеивающего вещества. Отто² наблюдал, что хлопковые волокна и лубяные волокна липы разрушаются под химическим воздействием различных грибных культур не столь равномерно, как можно было ожидать для гомогенных аморфных веществ; на поверхности появляются фигуры, которые указывают на построение клеточных стенок из фибрилл.

Но только после развития тонких оптических методов исследования появились экспериментальные данные, которые все более убеждают в правильности гипотезы Негели. Благодаря остроумной поляризационно-микроскопической методике исследования, Амбронн³ и его ученики пришли к убеждению, что растительные клеточные покровы состоят из анизотропных палочкоподобных кристаллообразных элементов, которые в случае лубяных волокон, например, в некоторых сортах крапивы, расположены почти параллельно оси волокна. Эти элементы еще и теперь часто называют мицеллами,⁴ применяя обозначение, предложенное Негели.

Рентгеновские исследования⁵ показали, что палочкообразные элементы (мицеллы) являются кристалликами целлюлозы. Расположение их в лубяных волокнах — параллельное направлению оси волокна, в хлопковых волокнах — спиральное.⁶

Наконец удалось,⁷ применив особый метод (см. подробнее на стр. 263), препаративно получить отдельные кристаллики целлюлозы, которые раньше были обнаружены только непрямым путем, при помощи оптических методов; их величина и характер могут быть непосредственно изучены под микроскопом. Как видно на рис. 2, 3 и 4 и табл. I, речь идет о веретенообразных образованиях почти одинаковой величины, длинная ось которых достигает 0,1—0,2 мм; под поляризационным микроскопом они обнаруживают присутствие двух оптических осей, и их можно рассматривать как одиночные кристаллы. Кристаллы имеют, повидимому, ромбическую симметрию. Описанный метод позво-

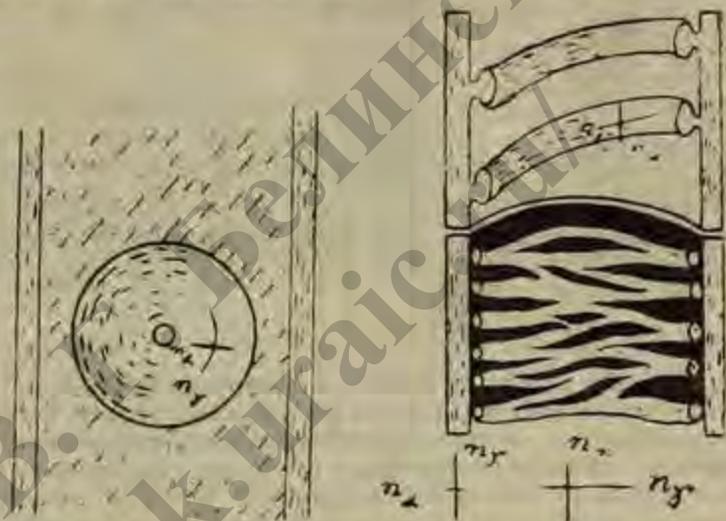


Рис. 8. На рис. показано микростроение трахеид и сосудистых трахеид, определенное Фреем поляризационно-микроскопическим путем. Расположение кристаллитов целлюлозы отмечено тонкими штрихами. В продольном направлении трахеид кристаллиты расположены несколько по спирали. Поры расположены по окружности; в поляризационном микроскопе виден темный сферитный крест на подобие сферокристаллов. n_x , n_y , n_z — показатель преломления кристаллита целлюлозы по оптическим осям.

¹ G. Haberlandt и N. Zuntz, S. Pr. 1915, стр. 686; G. Haberlandt, Beitr. z. allg. Bot. т. I, 501 (1918).

² Н. Otto в книге G. Haberlandt, Beitr. z. allg. Bot. т. I, стр. 233/234 и стр. 236/237, ср. также табл. V, рис. 6 и 7.

³ Herm. Ambrohn, Koll. Z. 20, 184 (1917); A. Frey, J. Bot. 65, 195 и след. (1926); ср. также N. Gaidukov [Bot. 24, 581 (1906); Zl. Angew. 21, 393 (1908)], который на основании наблюдений освещения темного поля пришел к заключению, что котонизированный рами состоит из частиц, ориентированных в направлении волокна.

⁴ Ср. напр. B. A. Frey, J. Bot. 65, 209 (1926).

⁵ P. Scherrer в книге R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 3 изд., стр. 408 (1920), R. O. Herzog и W. Jancke, B. 53, 2162 (1920); 12, 955 (1924).

⁶ Подробнее ср. о том же в разделе „Набухание целлюлозы в воде“.

⁷ K. Hess и G. Schulze, A. 456, 55 (1927).

ляет также выяснить расположение кристаллов в волокне. Как видно из рис. 5 и 6 табл. I, особенно на отмеченных крестиками местах, кристаллические образования лежат рядом и одно позади другого в направлении, строго параллельном оси волокна.

Пользуясь аналогичным способом, можно также выяснить расположение кристаллитов в хлопковом волокне, хотя здесь кристаллики и не отграничены друг от друга, повидимому, вследствие значительно меньшей величины, чем кристаллы рами. Рис. 7, ясно показывает спиральные фигуры, видимые под поляризационным микроскопом, которые могут быть объяснены спиралеобразным расположением кристаллитов в хлопковом волокне.¹

Амбронн² в своей интересной работе считает, что известные линии

смещения, регулярно появляющиеся в лубяных волокнах (напр., в волокнах рами— ср. рис. 16), а также в массивных целлюлозных нитях (клетки эпидермы *Cobaea scandens*), не являются, как обычно думают, линиями разрывов; на основании постоянства угла наклона и оптических свойств он видит в них известную связь с плоскостями скольжения настоящих кристаллов. Выводы Амбронна прекрасно согласуются с жесткими и очевидно довольно острыми углами и краями веретенообразных кристаллов и с кристаллическим строением волокон рами. Эти кристаллические или очень близкие к кристаллам образования должны быть признаны на сегодняшний день самыми мелкими, полученными препаративным путем, хорошо образованными частями клеточной стенки.

В недавнее время Фрей,³ пользуясь методикой Амбронна, определил положение кристаллитов в различных других клеточных мембранах, напр., в фруктовых волосках *Erodium grœnium*, в концевых клетках злаков, в млечных трубках *Euphorbia splendens*, в трахеидах древесной ткани (ср. рис. 8) и т. п.

В дальнейшем мы приводим примеры форм клеток особенно интересующих нас тканей.

На рис. 9 показаны: t—трахеида с широким просветом и большими окаймленными порами; gt—похожие на сосуды сосудистые трахеиды, клеточная стенка которых утолщена спирально-видными расположенными лентами; ft—узкие, заостренные по концам маленькие волокнистые трахеиды, несущие мелкие окаймленные поры, которые иногда выполняют только механические функции; g—сосудистая трахея, возникшая от слияния клеток; она имеет различного рода утолщения клеточной стенки (кольцеобразные, сетевидные, спиральные пористые сосуды (по Страсбургеру, стр. 128).

На рис. 10 показаны: hr—клетки древесной паренхимы, возникшие от поперечного деления камбиальных клеток; ef—так наз. заменяющее волокно, возникшее из камбиальной клетки без поперечного деления; h—древесное волокно, возникшее из камбиальной клетки удлинением и утолщением клеточных стенок. Оно имеет на клеточной стенке щелевидные суженные маленькие поры. В крайних случаях оно не содержит никакого живого вещества, наполнено воздухом и служит для механического укрепления; gh—древесное волокно с живым содержимым, образование тонких поперечных стенок.

На рис. 11 показаны составные части бумаги, полученной из различных хвойных деревьев: а и б обломки древесных клеток; с—с обломки сердцевинных лучей; с—ели, d—пихты, е—сосны (по Виснеру, т. III, стр. 383).

Рис. 11.

Рис. 10.

Рис. 9.

¹ Согласно микроскопическим исследованиям А. Herzog, [Koll. Z. 5, 246 (1909); ср. также W. L. Balls. Proc. 95, 72 (1923)] хлопковые волокна, обработанные медноаммиачным раствором, имеют под микроскопом ясные полосы. А. Herzog объяснил это возможным спиралеобразным расположением мицелл в хлопковом волокне.

² Н. Амбронн. Koll. Z. Zsigmondy-Festschrift. (1925), стр. 119.

³ А. Frey, J. Bot. 65, 209 и след. (1926).

1. Древесные волокна

В древесной ткани встречаются, смотря по назначению, клетки самых различных форм. На рис. 9 схематически показаны клетки трахеидной древесной ткани, служащей для прохождения воды; на рис. 10 показаны клетки древесной паренхимной ткани, служащей для прохождения и накопления продуктов ассимиляции. Среди различных форм клеток, показанных на рис. 9 и 10, нас особенно интересуют те формы, которые, благодаря чрезмерному развитию клеточной стенки, служат специально для механического укрепления тела растения, напр., так называемые волокнистые трахеиды и волокна без внутреннего содержимого.

При отделении нецеллюлозных веществ клеточной стенки форма клетки остается безусловно неизменной; поэтому полученная из дерева древесная целлюлоза, в виду изобилия различных клеточных форм, морфологически очень разнообразна. Напр., на рис. 11 показаны части целлюлозных волокон, встречающихся в бумаге, полученной из древесины.

2. Хлопковые волокна

Хлопковое волокно представляет собою одноклеточный волос, выходящий из верхней кожицы хлопкового семени (ср. рис. 12). Согласно подробным измерениям Виснера,¹ волос по середине имеет наибольшую ширину, к концам же заострен.

ТАБЛИЦА 1

Длина штапеля различных сортов хлопка по Виснеру

Вид	Происхождение	Длина штапеля в см
<i>Gossypium barbadense</i>	Sea Island	4,05 — 5,1
" "	Бразилия	4,00
" "	Египет	3,89
" <i>vitifolium</i>	Перьямбуко	3,59
" <i>conglomeratum</i>	Мартиник	3,51
" <i>acuminatum</i>	Индия	2,84
" <i>arboreum</i>	"	2,50
" <i>herbaceum</i>	Македония	1,82
" "	Бенгалия	1,03

Длина и ширина меняются в зависимости от вида хлопка; в то же время колеблется длина волокон у одного и того же семени. Все же в качестве характерной константы сорта хлопка приводится обычно длина волокон (штапель). Под длиной волокон понимают длину вытянутого из хлопка пучка волокон, при чем мериллом является размер самых длинных волокон. Виснер приводит следующие примерные длины штапеля различных сортов хлопка² (см. табл. 1).

Характерной для данного вида хлопка является максимальная ширина волокна; по Виснеру, для различных видов она равняется от 11,9 μ

¹ Wiesner, том III, стр. 108; см. также многочисленные литературные ссылки.

² Wiesner, том III, стр. 114; о длине штапеля продажных сортов хлопка ср. у Semmler'a: Tropische Agricultur, том III, стр. 508 и след. (1888) и дальнейшие указания; v. Hohnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, Wien, Leipzig (1905, 2 изд., стр. 32.

до 42,0 μ . Хлопковое волокно имеет внутри полое пространство (просвет). Как видно по поперечному сечению, волокно приплюснуто во многих местах (ср. рис. 13), но все же оно часто на большой длине имеет цилиндрическую форму.

Хлопковые волокна часто имеют витки, подобные штопору (но не всегда, см. у Виснера)¹ как это видно из рис. 12. Но витки часто простираются не на всю длину волоска, а ограничены определенными местами, в зависимости от сорта хлопка. По Виснеру, волокна *Gossypium conglomeratum* часто на половину длины вытянуты прямо и скручены только у верхнего конца, во-

локна же *Gossypium arborescens* и *barbadense* прямые у верхнего и нижнего концов и сильно скручены только посредине. *Gossypium herbaceum* имеет волокна, скрученные снизу доверху. По Боумену,² только зрелые волокна скручены, молодые же вытянуты в гладкие цилиндры.

Внешняя стенка волокна покрыта тонкой кожей, так называемой кутикулой, которая состоит из нецеллюлозных веществ. Изнутри к ней прилегает клеточная стенка, так называемая внутренняя трубка, т.е. кожеобразный слой высушенных остатков протоплазмы. Кутикула и внутренняя трубка особенно хорошо видны при набухании сурового волокна в медноаммиачном растворе,³ (ср. рис. 14).

При этом кутикула собирается в складки или же отстает в виде клочьев, но не переходит в раствор. Внутренняя трубка также остается нетронутой и сохраняет свою

форму; она резко отличается от все сильнее и сильнее набухающей клеточной стенки. Толщина стенки равна примерно $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ от среднего радиуса клетки.⁴

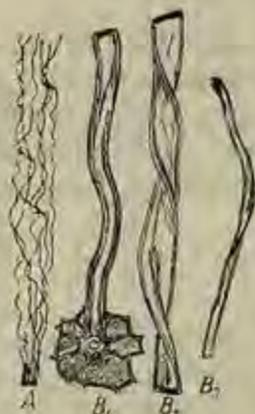


Рис. 12.

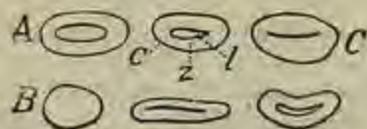


Рис. 13.

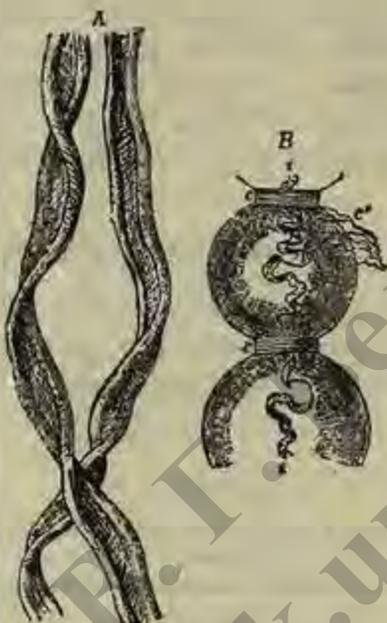


Рис. 14.

На рис. 12 показаны семенные волоски хлопка, *Gossypium herbaceum*. А — кусок семенной кожицы с волосами, увеличено в 3 раза. В₁ — начальная клетка волоска и его нижняя часть, В₂ — средняя часть, В₃ — верхняя часть волоска, 300-кратное увеличение (по Страсбургеру стр. 47).

На рис. 13 показаны поперечные сечения хлопковых волокон, 500-кратное увеличение. А — с обычным широким просветом, В — с затянутым в линию, С — с плоским просветом (широким, подобным нити или ленте), с — кутикула; z — кожа клетки, l — просвет, ограниченный снаружи внутренней трубкообразной стенкой по Виснеру, том III, стр. 115).

На рис. 14 показаны хлопковые волокна А и В до и после обработки медноаммиачным раствором; 400-кратное увеличение, с — кутикула, собравшаяся в складки, с' — кутикула, отделившаяся в виде клочков, i — внутренняя кожа (по Виснеру, том III, стр. 117).

¹ Wiesner, т. III, стр. 115.

² F. H. Bowman, The Structure of the Cotton Fibre, Mc Millan & Co., Ltd., London (1908), стр. 100.

³ Ср. также A. Herzog, Über das mikroskopische Verhalten der Baumwolle in Kupferoxydammoniak, Kunststoffe (1911).

⁴ Дальнейшие подробности морфологического строения нормальных хлопковых волокон см. в следующей литературе: F. v. Höhnell, Mikroskopie der technischen Faserstoffe, Wien (1905); T. Napausek, Technische Mikroskopie, Stuttgart (1900); A. Herzog, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe, München (1908). О морфологии „мертвых“ хлопковых волокон: ср. стр. 152; F. Dischendorfer, Angew. Bot. 7, 57 (1925).

3. Волокна льна и рами

Из числа важных для техники лубяных волокон приводим в качестве примера (рис. 15 и 16) волокна льна и рами. Лубяные клетки соединены в растении в пучок, как это видно из поперечного разреза (рис. 15).

В случае рами волокна иногда лишь частично соединены в пучки, и получается впечатление, что лубяные клетки расположены здесь изолированно.

Длина лубяных клеток льна по измерению А. Герцога¹ равна, в зависимости от части растения от 4,3 до 5,3 см, максимальная ширина волокна очищенного льна колеблется, по Виснеру,² от 12 до 26 μ (чаще всего 15—17 μ). Максимальная найденная длина волокна рами равна 22 см, даже 26 см, максимальный диаметр — 40—80 μ (чаще всего 50 μ).³ Типичными для клеток лубяных волокон являются смещения, отмеченные на рис. 15 и 16 буквой v; по Краббе,⁴ смещения объясняются действием соседних кле-

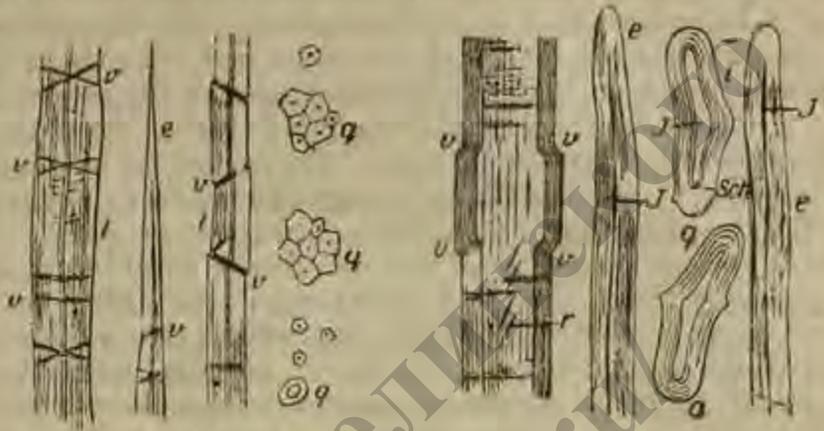


Рис. 15.

Рис. 16.

На рис. 15 показано льняное волокно, увелич. в 200—300 раз. 1 — внешний вид со смещениями v; q — поперечное сечение; e — острый конец волокна (по v. Höhnell).

На рис. 16 показано волокно рами, увеличенное в 340 раз. q — поперечное сечение с внутренним слоем i; l — просвет клетки; Sch — слонистость; e — концы клетки; v — смещения; r — щели (по v. Höhnell).

ток, находящихся в состоянии роста (ср. стр. 18). Вообще же волокна чистого льна и котонизированного рами имеют весьма правильный вид. Наружная поверхность округлена, имеет призматическую, к концам конусообразную форму (у льна концы вытянуты в длинные острия, у рами конец всегда округлен, ср. рис. 16).

При рассмотрении волокон рами под микроскопом, особенно же под поляризационным микроскопом, видна продольная полосатость, которая, повидимому, объясняется расположением кристаллитов, описанным на стр. 13.

Развитие. В развитии клеточной стенки различают возникновение и рост. Следует обратить внимание как на морфологические, так и на химические изменения, а также на их физиологическое значение. Вообще можно сказать, что возникновение и рост клеточных мембран зависят от протоплазмы. Но подробности явлений еще не выяснены во всех отношениях.

О возникновении клеточной стенки можно сказать следующее:

При образовании клеточных стенок, например, поперечных стенок в нитях водорослей (*Spirogyra*) предварительно наблюдается скопление зерен в протоплазме. Поэтому было предположено, что клеточная стенка возникла от превращения этих зернышек плазмы в вещества мембраны, т. е. в первую очередь в целлюлозу. С другой стороны, образование клеточных стенок вокруг голых протопластов указывает на то, что принципиально нет необходимости в подобных зернах плазмы для образования мембран; вещества мембраны могут быть образованы непосредственно из протоплазмы.⁵ В нитях

¹ A. Herzog, Beiträge zur Kenntnis der Flachsfaser, Oe. Ch. Ztg. (1898).

² W. Visner, III, стр. 180.

³ А. Герцог, т. III, стр. 219/220. Мы часто наблюдали значительно большие поперечные сечения.

⁴ G. Krabbe, J. Bot. 18, 346 (1887).

⁵ Г. Виснер, литература указана у W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, т. I, W. Engelmann, Leipzig (1897), стр. 482.

Висселинг¹ экспериментально проследил образование клеточных стенок в нитях спирогиры и пришел, аналогично Страсбургеру,² к убеждению, что клеточная стенка не образуется путем превращения плазматических телец, а возникает непосредственно из плазмы. Можно было бы думать, что вещества клеточной стенки, т.е. целлюлоза, сначала находятся в плазме в растворенном состоянии и выделяются из раствора при образовании клеточной стенки.

Полученные К. Гессом и Т. Шульце³ из клеточных стенок лубяных клеток *Voehmeria pivea* микроскопические кристаллообразные частицы с гранями и углами подтверждают полностью представление об образовании клеточных стенок путем медленной кристаллизации растворенных веществ.

Что касается роста клеточной стенки, то прежде существовали две противоположные точки зрения. По одной из них, высказанной и защищаемой Негели,⁴ рост мембран происходит путем внедрения, т.е. рост в толщину происходит благодаря внедрению новых слоев мельчайших частиц, рост же по поверхности — путем отложений в радиальном направлении. С другой точки зрения,⁵ причиной роста является аппозиция, т.е. предполагается, что новый материал клеточной стенки образуется, наподобие гальвано-пластических процессов, путем отложения новых частиц мембраны или целлюлозных молекул на уже существующих частях стенки. С течением времени многочисленные исследователи указали, что во время роста мембраны возможны оба процесса: очень часто нельзя дать полного объяснения явлениям роста, пользуясь только первой или же только второй гипотезой.⁶

В настоящее время различные исследователи соглашались на том, что рост клеточной мембраны в толщину происходит путем отложения (аппозиции) новых мембранных частиц на внутренней стенке клеточной мембраны.⁷ Благодаря остроумным и экспериментально интересным работам Ф. Нолля,⁸ который проследил рост при помощи окрашивания берлинской лазурью, можно сегодня считать окончательно подтвержденным аппозитивный рост клеточной мембраны. Рост путем внедрения мелких частиц между существующими слоями также вполне вероятен в некоторых случаях, хотя доказательство подобного роста очень затруднено. Изучая рост *Oedogonium cyathigerum*, Висселинг⁹ приходит к заключению, что в особых случаях необходимо предположить рост путем внедрения. Тот же исследователь, изучая водоросли, находит, что во время роста по поверхности вероятны также явления растяжения. Наконец, Висселинг указывает, что имеется возможность химического превращения уже существующих слоев при образовании мембран.

Если вспомнить о кристаллическом характере природной целлюлозы и в особенности о больших кристаллах целлюлозы, полученных из волокон рами, то навряд ли можно отказаться от представления, что во время роста клеточных стенок имеют большое значение явления, очень близкие к явлениям кристаллизации, наблюдаемым в лаборатории.

¹ C. van Wisselingh, Beih. z. Bot. Zentralbl. **24**, 133 (1908).

² E. Strasburger, Ueber den Bau und das Wachstum der Zellhäute, Jena (1882); Histologische Beitr., **2** (1889); J. Bot. **31**, 511 (1898).

³ K. Hess и G. Schultze, A. **456**, 61 (1927).

⁴ C. v. Nägeli, Pflanzenphysiol. Unters., **2** (1858); S. Bayr. **1**, 282 (1864); **2**, 114; Bot. Ztg. **39**, 633, 657 (1881).

⁵ A. F. W. Schimper, Bot. Ztg. **39**, 185, 201, 217 (1881); дальнейшие ссылки у Wisselingh, стр. 217.

⁶ Ср. напр. G. Haberlandt, Physiol. Pflanzenanatomie, Leipzig (1918), стр. 40.

⁷ A. Wiegand, Schriften d. Ges. z. Förderung d. ges. Naturw. zu Marburg **8**, 89 (1857); E. Strasburger, ср. примеч. 2, на этой же стр.; G. Krabbe, J. Bot. **18**, 346 (1887).

⁸ F. Noll, Abhandl. d. Senckenbergischen Naturf. Ges., **15**, 101 (1887); ср. далее G. Klebs, Biol. Zentralbl. **7**, 161 (1887); Unters. aus dem bot. Inst. Tübingen **2**, 489 (1888), а также изучение роста стенок водорослей у C. van Wisselingh, стр. 220; там же имеются точные литературные ссылки.

⁹ Wisselingh, стр. 222.

Химические превращения клеточных мембран и их физиологическое толкование

До сих пор совершенно нельзя нарисовать полной или хотя бы приблизительно правильной картины химических превращений, происходящих во время роста клеточной стенки.¹ Особенно интересны процессы одревеснения, т. е. изменение вещества мембраны во время образования древесины, и процессы изменения вещества питательных тканей во время прорастания семени, которые лучше всего исследованы с точки зрения физиологии растений.

Для особенно интересующего нас процесса одревеснения найдено путем окрашивания под микроскопом, а также при помощи химико-препаративных исследований клеточных тканей различного возраста, что изменение клеточной стенки с возрастом тесно связано с появлением лигнина. На ряду с неразрешенным вопросом — из каких веществ клеточного сока или плазмы возникает лигнин, появляется второе затруднение при выяснении того, связан ли лигнин химически с первично существующей целлюлозой по типу простых или сложных эфиров (теория эфирной связи Эрдмана, ср. стр. 26) или же он только механически отлагается на целлюлозе (теория инкрустаций Пайена, ср. стр. 24).

Как будет подробнее показано в следующей главе, мы имеем веские доказательства того, что лигнин только механически смешан с целлюлозой.

Механическое отложение лигнина делает понятным изменение функций одревесневших клеточных стенок, поэтому мы здесь кратко скажем только следующее.²

Одревеснение стареющих тканей протекает, примерно, параллельно тому, как они утрачивают способность проводить соки, характерную главным образом для молодых тканей. При этом мембраны перерождаются, стенки их становятся толще, а клеточный просвет меньше, и в то же время стареющие ткани все в большей мере приобретают свойства служить опорой и механически укреплять тело растения.

Изменение функций не протекает внезапно; смотря по механическим, осмотическим и др. потребностям растения, структура клеточных покровов может меняться, но это изменение в процессе старения протекает всегда в указанном направлении.

Теория инкрустаций делает понятным изменение функций; уже у Пайена мы находим объяснение роли нецеллюлозных веществ в качестве наполняющих и склеивающих веществ;³ перед нами невольно возникает картина конструкции, особая крепость которой объясняется комбинацией скелета определенной формы с наполняющим и склеивающим веществом. Описываемое здесь изменение функций навряд ли может быть лучше объяснено теорией роста (здесь более приложима теория роста через аппозицию, см. стр. 18), чем теорией инкрустаций: по мере развития ткани поверх скелета из целлюлозы откладываются слои наполняющих и склеивающих веществ. Предположение о каком-либо образовании эфиров целлюлозы с другими веществами значительно менее понятно.

¹ Ср. напр. J. Sachs, Flora 217 (1893); W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2 изд.; W. Engelmann, Leipzig, 1897, т. 1, стр. 482; A. Nathanson, Der Stoffwechsel der Pflanzen, Quelle & Meyer, Leipzig 1910, стр. 254; Czapek, т. 1, стр. 210, 706; O. Tunmann, Pflanzenmikrochemie, gebr. Borntraeger, Berlin 1913, стр. 539; H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, G. Fischer, Jena 1921, стр. 331; ср. также обзор J. König и E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, J. Springer, Berlin, 1914, стр. 79.

² Ср. J. Sachs, Lehrbuch der Botanik, 4 изд., стр. 21; P. Sonntag, Landw. Jahrb. (1892); H. C. Schellenberg, J. Bot. 29, 237 (1896); O. Warburg, Bot. 11, 425 (1893); по вопросу о физиологии одревеснения см. интересное исследование E. S. Cilling, J. Bot. 62, 528 (1923).

³ A. Payen, A. ch. (2) 26, 329 (1824); C. r. 43, 769 (1856).

Согласно вышеизложенному, процесс одревеснения состоит в отложении поверх целлюлозы химически индифферентных веществ, которые придают тканям повышенную крепость.¹

Конечно, трудно определить, какие составные части клеточных стенок являются веществами скелета, какие входят в качестве наполняющих и какие — в качестве склеивающих веществ.

Оптические методы показали, что одревесневшие волокна, согласно существующим опытным данным, имеют ту же структуру, что и химически чистые волокна целлюлозы. Поэтому мы навряд ли ошибемся, предположив, что целлюлоза играет в мембранах высших растений роль скелетного вещества, придающего растениям форму. Ту же роль, повидимому, играет в низших растениях, на ряду с целлюлозой, также хитин. Еще Пайен признал пектины межклеточными склеивающими веществами, Манжен² же установил для них изотропию; рентгенографически они оказались аморфными веществами. Лигнин тоже, повидимому, аморфен.³ Возможно, что эти вещества являются основными наполнителями и склеивающими веществами.

С другой стороны, многие сопутствующие целлюлозе углеводы анизотропны подобно целлюлозе и оказались кристаллическими при рентгеноскопическом исследовании,⁴ как, например, маннан, ксилан, лихенин.

Возможно, что эти вещества также играют роль скелета в тканях, в которых они встречаются.

В какой степени все эти вещества дополняют друг друга в смысле укрепления механических свойств клеточной стенки, — остается до сих пор невыясненным.

В. СПУТНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1. Историческое развитие и классификация

В 1838 году Ансельму Пайену⁵ удалось впервые, применяя в правильной последовательности различные реактивы, разложить растительные мембраны (древесные и другие ткани) на химически различные вещества. Наиболее типичным веществом он признал целлюлозу и противопоставил ее в качестве основного вещества растительных клеточных покровов всем другим веществам клеточных стенок. Это противопоставление было особенно подчеркнуто Пайеном в его гипотезе, по которой целлюлоза химически не связана в клеточной стенке с нецеллюлозными веществами и различные компоненты лишь механически тесно перемешаны во время роста.

Развитие химии клеточной стенки начинается с методики разделения Пайена, и оно не получило своего завершения и сегодня, почти через 90 лет. Еще и сегодня главнейшие исследования группируются вокруг основного вопроса разделения клеточной стенки на химически индивидуальные соединения; еще и сегодня существуют представления, основанные на взглядах Пайена (компоненты клеточной стенки находятся между собой в механической смеси). Позднее были высказаны другие взгляды, предполагающие существование связи, основанной на химической конденсации по типу простых или сложных эфиров.

С другой стороны, химико-аналитические исследования растительной клеточной стенки являются основой, дающей возможность понять ее изменения в организме. Таким образом химико-аналитические работы Пайена легли

¹ Ср. Wisselingh, стр. 96.

² С. Mangin, Journ. d. Bot. 5 — 7 (1891/1893).

³ Ср. A. Frey, J. Bot. 65, 215 (1926).

⁴ R. O. Herzog и H. W. Gonell, N 12, 1153 (1924).

⁵ A. Payen, С. г. 7, 1052 (1838); 8, 51, 169; 9, 149 (1839); 10, 941 (1840); J. pr. 16, 436; Ann. d. sciences naturelles [2] 2, 21 (1839); 3, 73 (1840), Mémoires sur les développements des végétaux, Paris, 1842, стр. 271.

также в основу физиологии растительной мембраны. Одним из важнейших применений мембраны было признано одревеснение.

1. Определение целлюлозы. Предложенное Пайеном деление веществ мембраны на целлюлозу и нецеллюлозные вещества хотя и оправдало себя в дальнейшем по многим причинам, но все же предпосылкой для подобного деления было выяснение понятия „целлюлоза“, вокруг которого сильно спорили много десятилетий и точное отграничение которого дано лишь работами последних лет.

Пайен во время своих опытов по разделению материалов клеточной мембраны многочисленных растений постоянно получал препараты состава $C_6H_{10}O_5$. В виду этого он решил, что имеется достаточно оснований для того, чтобы считать все полученные препараты идентичными и состоящими из одной и той же целлюлозы. Этот взгляд был подтвержден ботаниками, которые открыли типичные реакции¹ для мембран, содержащих целлюлозу, которые также помогли утвердиться точке зрения, что носителем этих реакций является идентичная во всех отношениях целлюлоза. Но в дальнейшем сам Пайен² стал колебаться в правильности своего вывода и предположил на основании различного поведения препаратов „целлюлозы“ из фруктов, корней, древесной сердцевины, грибов и т. п., что очевидно все же существуют различные целлюлозы состава $C_6H_{10}O_5$.

После длительных споров с другими химиками,³ изучавшими клеточную стенку, он стал наконец защищать наиболее интересные в настоящее время взгляды, а именно, что различие объясняется не химической изомерией, а „различным состоянием сцепления целлюлозы и присутствием примесей“. Просматривая старую литературу, мы приходим к убеждению, что многочисленные противоречия, мешавшие изучению клеточной стенки, в значительной степени зависели от того, что различные исследователи, недостаточно углубляясь, постоянно брались за новые разнообразные целлюлозные материалы и пытались вывести заключение из сравнения с результатами других авторов, основываясь на анализах препаратов часто весьма сомнительной однородности.

Ясность была внесена лишь тогда, когда стали изучать, в противоположность этим односторонним качественно-микрoхимическим исследованиям, — те сахаристые вещества, которые получают при гидролизе препаратов клеточной стенки. Результаты изучения показали, что многие составные части клетки, имеющие состав $C_6H_{10}O_5$ (или сходный с ним), т. е. тот же состав, который установил Пайен для своих препаратов целлюлозы, дают при гидролизе не глюкозу, а другие монозы; Мунц⁴ получил из семян мотыльковых — галактозу, Кох⁵ из дерева — ксилозу и Рейсс⁶ из каменного ореха — маннозу. Благодаря систематическим исследованиям Эрнста Шульце⁷ и Беригарда Толленса,⁸ в дальнейшем укоренилось убеждение, что в построении клеточной стенки участвует множество целлюлозо-подобных веществ, которые содержатся в различных тканях в различных количественных соотношениях. Таким образом серьезные доводы привели вновь к взглядам, высказанным ранее противниками Пайена.

Многообразие видов целлюлозы нашло свое физиологическое оправдание; на основании дальнейших работ Э. Шульце и его учеников, а также

¹ M. J. Schleiden, Pogg. Ann. 43, 391 (1838); A. 42, 298, 306 (1842); H. v. Mohl, Flora (1840); Vermischte Schriften 1845, стр. 335; Bot. Ztg. 1847, стр. 497; Harting, J. 26, 613 (1847); ср. позднее L. Radikofer, A. 94, 332 (1855).

² A. Payen, C. r. 48, 328, 358 (1859).

³ E. Frémy, C. r. 48, 202, 275, 667, 862 (1859); A. Payen, C. r. 48, 210, 319 (1859); Pelouze, C. r. 48, 210, 327 (1859).

⁴ A. Muntz, C. r. 94, 453 (1882); 102, 624, 681 (1885).

⁵ F. Koch, B. 20, реф. 145 (1887).

⁶ R. Reiss, B. 22, 609 (1889); Landw. Jahrb. 18, 711 (1889).

⁷ E. Schulze, E. Steiger и W. Maxwell, H. 14, 227 (1890); E. Schulze, H. 16, 387. (1892); H. 19, 38 (1894); H. 21, 392, (1896); H. 61, 327 (1909).

⁸ B. Tollens, A. 254, 304 (1889); 260, 289 (1890).

других ученых,¹ была создана важная классификация составных частей клеточной стенки. Шульце нашел, что некоторые вещества мембраны особенно скопляются в тех тканях, которые служат растению в качестве хранилища запасов, например, в семенах, корнях, клубнях; эти вещества переходят в раствор во время прорастания и роста, постепенно исчезая. Они имеют, следовательно, физиологическое значение как запасные вещества. Они аналогичны важнейшему резервному веществу—крахмалу, который, как известно, откладывается растением как запас для дальнейших периодов роста, когда необходимое растению количество углеводов отстает от их фотохимического синтеза организмом растения. Эти вещества противоположны другой группе веществ мембраны, которые не исчезают, а служат для растения лишь в качестве твердого остова и защитного вещества. Шульце и его сотрудники назвали первую группу резервными целлюлозами, а вторую—целлюлозами скелета.

В результате понятие Пайена о целлюлозе было расширено, и в него был включен ряд углеводов аналогичного состава, которые хотя и имеют некоторые внешние сходные свойства, но все же построены из различных моноз, т. е. химически различны.

На ряду с физиологическим делением на запасные и скелетные целлюлозы вскоре было создано новое, химическое подразделение.² Оно основывается на неодинаковой способности различных целлюлоз к гидролизу под влиянием разведенных кислот. Оказалось, что среди всех видов целлюлозы только один трудно поддается действию разведенных кислот, в то время как все остальные легко расщепляются до соответствующих моноз. Только трудно поддающийся гидролизу вид целлюлозы³ превращается под действием более сильных кислот в глюкозу, в то время как в результате гидролиза других видов „целлюлозы“ чаще всего получают другие моносахариды. Это отличие ясно показало, что трудно реагирующая целлюлоза химически сильно отличается от всех других аналогичных веществ. Шульце объединил все легко гидролизующиеся вещества под названием гемицеллюлоз и предложил сохранить обозначение целлюлоза только для трудно реагирующего вещества. В результате понятие „целлюлоза“ стало вновь приложимо лишь к той компоненте клеточной стенки, о которой, без сомнения, говорил Пайен в своих первоначальных исследованиях древесины.

Ограничение это нашло свое обоснование, когда в процессе дальнейшего развития все более выяснялась закономерность нахождения целлюлозы, ее исключительное значение как остова (скелетного вещества, см. стр. 19) мембраны и химическая однородность этой компоненты клеточной стенки.

В настоящее время приведенная характеристика целлюлозы настолько подтверждена многочисленными доказательствами, что навряд ли еще может быть подвергнута сомнению. С другой стороны, так называемые гемицеллюлозы по своим свойствам гораздо больше отличаются от целлюлозы, чем было принято в первоначальной стадии поверхностного изучения; нельзя заметить или предположить генетическую связь или какую-либо структурную зависимость между целлюлозой и гемицеллюлозами, как это представляли себе особенно часто исследователи-ботаники,⁴ предполагавшие, что гемицеллюлозы являются переходной стадией во время образования целлюлозы в растении. Поэтому возникает вопрос—целесообразно ли вообще оставить в классификации групповое обозначение „гемицеллюлозы“. Мы считаем, что это обозначение пережило себя за отсутствием внутреннего оправдания и не будем его применять хотя бы при настоящем изложении.

¹ J. Sachs, Bot. Ztg. 1862, реф. R. Reiss, Landw. Jahrb. 16, 713 (1889); Frank, Pringsheims Jahrb. f. wiss. Bot. 5 (1866/1867); E. Gilson, La Cellule 9, 397 (1893).

² E. Schulze, B. 24, 2285 (1891); дальнейшая литература у Czapek, т. I, стр. 419, 654.

³ E. Flechtig, H. 7, 523 (1882).

⁴ B. Tollens, Hand. d. Kohlenhydrate, т. I, стр. 220 (1888); W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2 изд., т. I, стр. 482.

Мы предлагаем дать всем углеводам клеточной стенки, за исключением целлюлозы, сборное название „сопутствующие углеводы“. Мы думаем при этом, с одной стороны, избежать впечатления, будто эти углеводы по своему строению или физиологически имеют что-либо общее с целлюлозой. С другой стороны, нам кажется, что мы особенно подчеркиваем действительно огромное значение целлюлозы для клеточной стенки по сравнению с другими углеводами, если мы характеризуем последние, как „сопутствующие“ целлюлозе. Этим же мы конечно обращаем больше внимания на те обычные случаи, когда нецеллюлозные углеводы встречаются в клеточной стенке в незначительном количестве, чем на исключительные случаи, когда (например, в питательных тканях) эти углеводы скопляются в большом количестве. Так как это избыточное накопление проявляется лишь в определенные периоды развития растения, и целлюлоза навряд ли отсутствует в клеточных стенках какого-либо высшего растения,¹ то мы думаем, что достаточно точно охарактеризовали принципиальную второстепенность роли этих веществ при построении клеточной стенки, назвав их „сопутствующими“.

Наше предложение не согласуется с вышеприведенным и теперь еще часто применяемым подразделением на резервную целлюлозу и целлюлозу остова. Если подобное деление и обосновано физиологически, о чем ниже еще будет речь, то его можно выражать лишь в форме наименования скелетных веществ и запасных или питательных веществ клеточной стенки. Мы поясним это подробнее следующим примером.

Широко распространенным углеводом клеточной стенки является ксилан. Он не был обнаружен среди растительных резервных веществ, что могло бы привести к причислению его к резервным веществам, не был также доказан перенос ксилана по растительным клеткам. Поэтому ксилан никак не может быть причислен к запасным веществам. По старой классификации его следовало бы скорее причислить к „скелетной целлюлозе“. Но так как в настоящее время доказано, что целлюлоза и ксилан являются в химическом смысле совершенно различными веществами, то нелогично включать ксилан в общее понятие „целлюлоза“. Если же желательно подчеркнуть физиологические функции ксилана, противоположные углеводам маннану и галактану, значение которых как резервных веществ вполне доказано, то можно его, как уже было выше сказано, причислить к скелетным веществам клеточной стенки.

Следует предостеречь против слишком резкого противопоставления скелетных и резервных веществ клеточной стенки; можно напомнить, что не исключена возможность того, что целлюлоза, функционирующая главным образом как опорное основное вещество мембран, при известных условиях может играть роль резервного вещества. При нашем незнании² образования и превращения клеточного покрова нельзя исключить возможности того, что целлюлоза, особенно в молодых тканях, не только образуется путем отложения из веществ клеточного содержимого, но и при случае, например, при соединении клеток, вновь поглощается содержимым клеток.³ С другой стороны, на образование клеточных стенок расходуются также запасные вещества, которые предназначены для длительного хранения. В этом случае понятия „запасные вещества“ и „скелетные вещества“ в значительной мере сливаются.

Мы хотели бы еще подчеркнуть, что лишь те сопутствующие углеводы клеточной стенки могут быть названы резервными, для которых эта функция подтверждена опытами прорастания или роста. На это требование, которое особенно подчеркивал еще Р. Рейсс,⁴ обращают слишком мало внимания;

¹ О чрезвычайно редких исключениях см. стр. 9.

² Ср. стр. 17 и след. На основании микроскопических реакций мне кажется недостаточно выясненным, шла ли действительно речь, при ботанико-физиологических определениях химических превращений клеточной стенки, всегда о так называемых „гемицеллюлозах“ (ср. напр. H. Schellenberg, Bot. 23, 36 (1905).

³ W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, т. I, стр. 483, 484.

⁴ R. Reiss, Landwirtsch. Jahrbücher 18, 713 (1889).

так, например, недавно было предложено¹ назвать углевод лишенин, встречающийся в клеточных стенках мхов, — „резервной целлюлозой“, без экспериментальной проверки указанным выше способом.

Так уточнялось постепенно, в результате десятилетних исследований представление о целлюлозе, при чем целый ряд углеводов клеточной стенки был причислен к более или менее постоянным спутникам целлюлозы. Теперь мы обратимся к комплексу клеточной стенки, с которым встретился еще Пайен, исследуя древесные мембраны, и который он противопоставлял своим препаратам целлюлозы как „нецеллюлозные вещества“.

2. **Определение лигнина.** Эта составная часть клеточной стенки, которая была названа Пайеном, как это будет ниже указано, инкрустирующим веществом (*matière incrustante*),² в настоящее время часто просто называется „инкрустами“. Инкрусты впервые были ближе аналитически охарактеризованы самим Пайеном; оказалось, что они содержат больше углерода и водорода, чем целлюлоза. Дальнейшее развитие его работ не дало однако никаких важных результатов. Старания Фреми³ и его сотрудников получить пригодные для анализа инкрусты из различных образцов клеточных стенок остались безрезультатными, хотя и дали толчок для выработки способа определения восковых веществ клеточных покровов, который приобрел в дальнейшем большое значение.

В настоящее время мы знаем, что компоненты клеточных стенок содержатся в клеточных тканях в весьма различных количественных соотношениях и отделяются друг от друга с различной степенью трудности. Принимая это в соображение, становится легко понятным, почему состав препаратов, полученных разными авторами, не согласуется между собой.

Дело продвинулось вперед лишь тогда, когда аналогично Пайену стали изучать нецеллюлозные вещества в древесине. Шульце⁴ старался отделить по возможности нецеллюлозные вещества древесины путем их разрушения; он получил, с одной стороны, довольно однородную целлюлозу (способ в дальнейшем многократно применялся для определения целлюлозы, см. стр. 161). С другой стороны, он пытался использовать эту возможность для количественного определения нецеллюлозных веществ по разности между первоначальным количеством древесины и полученной целлюлозой. Именно Шульце назвал впервые нецеллюлозную часть клеточной стенки „лигнином“.

На ряду с опытами этого рода, при которых приходится отказаться от изолирования препаратов лигнина в виду их глубокого изменения, другие исследователи вновь вернулись к препаративному получению нецеллюлозных веществ, для чего были использованы все, в том числе и технические, способы более или менее мягкого выделения целлюлозы, особенно из дерева, соломы и джута.⁵

Начиная с Пайена, много десятилетий упрямо сохранялось убеждение, что нецеллюлозная часть клеточной мембраны представляет собою химически однородное вещество. Но результаты более поздних обширных исследований показали обратное. В нецеллюлозной части клеточной стенки содержатся различные вещества, в том числе в довольно больших количествах—углеводы и

¹ P. Karret, M. Staub, A. Weinhagen и B. Joos, *Helv.* 7, 145 (1924).

² А также „*matière ligneuse*“.

³ E. Frémy, *C. r.* 46, 456 (1858); 48, 667, 862 (1859); Frémy и Terreil, *J. Pharm. et Chim.* 36, 6 (1859).

⁴ F. Schulze, *Zur Kenntnis des Lignins und seines Vorkommens im Pflanzenkörper*; помещено в *Festschrift zur 400-jährigen Jubelfeier der Universität Rostock*, 1856; реф. в *C.* 1857, 321, *J.* 1857, 491. Ср. также W. Henneberg, *A.* 146, 130 (1868).

⁵ Упомянем здесь обработку древесины горячей щелочью (Courcier и Mellier, 1854) с целью получения древесной целлюлозы, а также преследующую ту же цель—попеременную обработку древесины сернистой кислотой и щелочью (P. Claussen, 1851) или же кипячение древесины с раствором сернисто-кислых солей и сернистой кислоты (B. C. Tillingham, 1866; A. Mitscherlich, 1874; ср. стр. 162).

углеводоподобные вещества, называемые пектинами. Этот важный результат был получен на основании длинного ряда работ, начиная от Пумаред и Фигье,¹ а также Т. Томсона;² в связи с этим явилась необходимость более точного ограничения понятия о лигнине, чем его дали Пайен или Шульце. Прежде чем обратиться к этому, мы коснемся более подробно важнейших результатов изучения лигнина за последнее время: оказалось, что среди нецеллюлозных частей клеточной стенки содержится, наряду с углеводами, одна особенно характерная по составу и свойствам компонента. Эта компонента имеет, согласно всем исследованиям, для различных мембран одинаковый или очень близкий состав. Она отличается тем, что играет важную роль в процессе одревеснения тканей. Она характеризуется определенными цветными реакциями и содержится во всех одревесненных мембранах в количестве до 30%.

После того как выяснилось, что нецеллюлозные вещества клеточных стенок химически неоднородны, казалось правильным вообще вычеркнуть понятие — „лигнин“, которое было создано еще тогда, когда предполагалось, что нецеллюлозное вещество химически однородно. Все же это понятие осталось, и его стали применять исключительно к только что описанной характерной для древесных мембран компоненте клеточных стенок.

В настоящем изложении мы применяем такую же номенклатуру. Но необходимо подчеркнуть, что и это ограничение понятия „лигнин“ не может быть признано окончательным, пока не удастся получить из клеточной стенки препарат в химически однородном (кристаллическом!) виде.

Просматривая развитие изучения лигнина, мы можем убедиться, что оно несколько похоже на развитие изучения целлюлозы. Экспериментальный материал, накопившийся в результате десятилетних исследований, указывает на то, что в обоих препаратах (впервые изученных еще творцом этой отрасли знаний) содержится по одной особенно характерной компоненте клеточной стенки, в одном случае — это „собственно“ целлюлоза, в другом — „собственно“ лигнин. Большое число других веществ оказываются более или менее трудно устранимыми „загрязнениями“ первоначальных препаратов; они сопутствуют то целлюлозе, то лигнину и являются другими, не столь равномерно-распределенными компонентами клеточных стенок. В то время как получение чистой целлюлозы, т. е. вещества, которое кристаллично и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к химически индивидуальным соединениям, может быть признано делом почти законченным, вопрос о лигнине и других составных веществах клеточной стенки далеко еще не выяснен.

3. Соединение целлюлозы и лигнина в клеточных стенках и различные гипотезы по этому вопросу. Тип соединения компонент в клеточной стенке также имеет значение для классификации; поэтому мы коснемся здесь различных мнений по этому поводу и их обоснования. Как было выше указано, уже Пайен высказывался по поводу того, как соединены между собой компоненты клеточной стенки. Он постоянно подчеркивал, что в данном случае речь идет не о химическом соединении, а о механической смеси. Он представлял себе, что целлюлоза окружена оболочкой из других компонент клеточной стенки (ср. стр. 23) и подтверждал свое мнение давнишним наблюдением, что целлюлоза показывает характерные для нее реакции лишь тогда, когда из клеточной стенки удалены нецеллюлозные примеси. В этом смысле Пайен говорил о веществах, инкрустирующих целлюлозу в мембранах.

В тесной связи с этим представлением находилась его гипотеза о процессе одревеснения (ср. стр. 23); он предполагал, что по мере одревеснения происходит постепенно прогрессирующая инфильтрация инкрустирующих веществ в целлюлозную ткань.

¹ A. J. Pouchard et L. Figuier, C. r. 23, 918 (1846).

² Th. Thomsen, J. pr. 19, 146 (1879).

Долгое время не хотели соглашаться с французским ученым и разделять его мнение об исключительной роли целлюлозы в построении всех клеточных стенок высших растений. Были выставлены возражения немецким ботаником Шлейденом,¹ а также французом Фреми.² Шлейден считал, основываясь на микрохимических реакциях, что одревеснение может быть объяснено различием мембрано-образующих веществ.

Фреми, основываясь на препаративных данных, по которым будто бы были получены различные целлюлозы, отклонил привлекательную по своей простоте гипотезу Пайена—одревеснение с помощью одного лишь основного вещества.

Против представления о том, что целлюлоза лишь механически смешана в клеточной стенке с остальными компонентами, в дальнейшем был сделан ряд возражений, главным образом со стороны химиков. Юлий Эрдманн³ обратил внимание на возможность того, что целлюлоза соединена в мембране с нецеллюлозными веществами химически, по типу сложных эфиров.⁴ Это привело к предположению, что древесина является сложным по составу, но химически однородным соединением. На основании данных анализа были составлены многочисленные формулы, и даны разнообразнейшие названия этим псевдосоединениям, о которых теперь навряд ли стоит упоминать.

Гипотеза Эрдманна до последнего времени имела своих приверженцев особенно в лице двух заслуженных в области изучения клеточных стенок английских химиков Кросса и Бивена.⁵ Они проводили свое мнение настолько последовательно, что, признавая существование одной единственной целлюлозной компоненты во всех мембранах, считали различные вещества клеточных стенок, смотря по роду нецеллюлозных частей (состав которых, как уже было указано, сильно меняется в зависимости от типа материала клеточных стенок),—за различные производные целлюлозы. Этим соединениям были даны соответствующие названия, в роде лигноцеллюлозы, пектоцеллюлозы, мукоцеллюлозы, адипоцеллюлозы и китоцеллюлозы.

Швальбе⁶ положил этот же принцип подразделения в основу своего известного учебника.

Э. Шмидт⁷ с сотрудниками тоже высказался, на основании методических исследований о разделении составных частей клеточной стенки, в пользу химического соединения компонент.

Приверженцы и последователи гипотезы Эрдманна⁸ основывают свои воззрения главным образом на большой трудности разделения веществ клеточных стенок на компоненты и их распознавания в клеточной стенке при помощи типичных для них цветных реакций (ср. примечание 8 на стр. 27). Противниками их остаются многочисленные исследователи, группирующиеся вокруг Пайена.

Серьезные доказательства в пользу представления о целлюлозе как о формообразующем, химически не связанном с другими компонентами, основном веществе привел Шульце.⁹ Соответствующей обработкой он удалил инкру-

¹ M. J. Schleiden. Flora 1842, стр. 237; ср. также Schleiden, Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik, 4 изд., стр. 121 (1861).

² Ср. примечание 3 стр. 21 и примеч. 3 стр. 24.

³ J. Erdmann, A. 138, 1 (1866); 5 добав. том 223 (1867).

⁴ J. Erdmann и Baltzer. Justs Bot. Jahresb. 1, 295 (1873).

⁵ Cross-Bevan, стр. 89.

⁶ Schwalbe, стр. 365.

⁷ E. Schmidt и сотрудники, В. 50, 1397 (1925); В. 60, 503 (1927).

⁸ Приверженцами гипотезы Эрдманна являются также F. Hoppe-Seyler [H. 13, 66 (1889)], G. Lange [H. 14, 15 (1890)], Th. Seliwanow [Bot. Centralbl. 45, 279 (1891)], F. Czapek [H. 27, 141 (1899)], V. Grafe [S. Wien. 113, отд. 1, 253 (1904)], M. 25, 1028 (1904)], E. Schulze [Landw. Jahrb. d. Schweiz 18, 455 (1904)], K. Fromherz [H. 50, 209 (1906)], P. Klason [B. 53, 1864 (1920)], E. Hägglund и С. В. Björkman [Bio. 147, 74 (1924)], В. Holmberg и St. Rubius [C. 1926, I, 136] и A. E. Cashmore [Soc 1927, 720, 722].

⁹ F. Schulze, примеч. 4, стр. 24.

стирующие вещества мембран и, следя за процессом в микроскоп, установил, что препарированная таким способом целлюлоза сохраняет форму клеточной стенки, а также свои первоначальные химические реакции. Заксе¹ также считал дерево простой смесью целлюлозных частиц, которые пропитаны веществами, возникшими из целлюлозы или перешедшими в нее из клеточного содержимого. Он сравнивает тесное сращивание целлюлозы с инкрустирующими веществами с металлическим сплавом.

Во время своих аналитических исследований клеточных стенок Кениг² также высказался за гипотезу Пайена, подтверждение которой он видел в том, что нецеллюлозные вещества химически весьма разнородны и, с другой стороны—в том, что при различных химических обработках целлюлоза сохраняет под микроскопом форму первоначального волокна (аналогия с Шульце). Кениг сравнивает сращивание целлюлозы с инкрустами с тесной смесью животного клея и фосфорнокислого кальция в костях или с тесной смесью целлюлозы и кремнекислоты в клеточных мембранах травянистых растений.

В более новое время Вислиценус³ высказался за теорию инкрустаций; он предполагает, что в клеточной стенке имеет место адсорбция всех нецеллюлозных веществ целлюлозным волокном.

Применение точных оптических методов при исследовании клеточных мембран показало (благодаря работам Германна Амбронна с учениками,⁴ а в дальнейшем П. Шеррера⁵ и Р. Герцога⁶ с сотрудниками), что целлюлоза по всей вероятности не соединена в клеточной стенке химически с другими компонентами. Идентичность рентгеновского спектра древесины с рентгеновским спектром древесной целлюлозы,⁷ с большой достоверностью говорит за то (поскольку можно доверять полученным до сих пор данным об идентичности спектров), что целлюлоза существует в одревесневших тканях в химически несвязанном состоянии. Таким образом еще раз подтверждается теория инкрустаций.

Гессом и Г. Шульце были выделены из волокон рами кристаллы целлюлозы, которые навряд ли могут быть признаны неоднородными; этот факт также было бы трудно объяснить, если бы целлюлоза перед катонизацией находилась в необработанном волокне в химическом соединении с нецеллюлозными веществами.

Наряду с другими доводами в пользу этой теории⁸ следует еще указать на одно обстоятельство, которое недостаточно принималось во внимание при разрешении вопроса: образование простых или сложных эфиров (существуют только эти две возможности химического соединения целлюлозы в одревесневших мембранах) целлюлозы с алифатическими или ароматическими кислотами или спиртами не защищает целлюлозы от химических воздействий или даже от действия растворителей. Именно это можно было бы предположить на основании свойств древесных мембран, если бы в основе одревеснения лежало образование простых или сложных эфиров. Наоборот, все простые или сложные эфиры целлюлозы значительно менее стойки, что особенно заметно при действии растворителей вроде воды и ряда органических соединений.

¹ R. Sachsse, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen, стр. 146 (1877); Kabsch, Pringsheims Jahrb. f. wiss. Bot. 3; ср. далее также A. Stützer B. 8, 575 (1875); W. Hofmeister, Landw. Jahrb. 17, 239 (1888).

² J. König и E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, J. Springer, Berlin 1914, стр. 41, 48, 77, 79.

³ H. Wislicenus и M. Kleinstück, Tharander Forstl. Jahrb. 60, 313 (1909); Koll. Z. 6, 17, 87 (1900); H. Wislicenus, Koll. Z. 27, 213 (1920).

⁴ Ср. A. Frey, J. Bot. 65, 215 (1926).

⁵ P. Scheffer в книге Zsigmondy „Kolloidchemie“, 3 изд., стр. 408 (1920).

⁶ R. O. Herzog и W. Jancke, B. 53, 2163 (1920); B. 58, 1258 (1925); 12, 96, 1153 (1924).

⁷ R. O. Herzog и W. Jancke, B. 53, 2163 (1920).

⁸ Ср. стр. 19, 26, 84; далее M. C. Potter [Annals of Botany 18, 121 (1904)] показал, что внутренний слой мембран древесных волокон показывает целлюлозные реакции.

Наконец, нельзя также оставить совершенно без внимания, что в последнее время, когда существует значительно лучшая методика исследований, чем прежде, все же ни разу не удалось получить убедительного экспериментального материала против разбираемой нами теории и в пользу гипотезы этерификации.

Суммируя, можно сказать, что навряд ли еще можно поддерживать¹ гипотезу о химической связи целлюлозы с другими компонентами в древесной мембране или вообще в растительных клеточных мембранах.

Вышеприведенные соображения мы кладем в основу разделения следующей главы о спутниках целлюлозы; в число спутников мы включаем еще одну компоненту клеточной стенки, которая, правда, еще ни разу не была доказана как спутник целлюлозы, но которая в некоторых растительных мембранах очевидно заменяет целлюлозу, а именно хитин.

II. Сопутствующие углеводы и близкие к углеводам вещества

Сопутствующие углеводы являются соединениями, разделяющими с целлюлозой ее типичные свойства: они неспособны давать молекулярные растворы и набухают в воде или в водных растворах сильных электролитов. Речь идет, следовательно, в первую очередь, так же как и при целлюлозе, о высших углеводах; благодаря их особым физическим свойствам углеводы эти имеют, наряду с целлюлозой, особое значение при построении мембран. По своему составу они оказываются ангидридами сахаристых веществ, при чем остается невыясненным, сколько молекул ангидрида участвуют в построении их молекулы. Раньше предполагали, что число это очень велико, и поэтому и сегодня еще им присваивают название „полисахариды“ и называют их,² в зависимости от монозы, получаемой при их гидролизе, глюкозанами, маннанами, галактанами, ксиланами, арабанами, рамнанами, фукозанами и т. п. Но новейшие исследования целлюлозы заставляют нас усомниться, действительно ли углеводы эти состоят из молекул, в которых многочисленные остатки моноз соединены по типу известных глюкозидных связей в биозах, гексатриозах и т. д. Я думаю, что на основании результатов, полученных при изучении целлюлозы, крахмала, инулина и др., необходимо в настоящее время считаться с тем, что все рассматриваемые здесь углеводы являются простыми ангидридами соответствующих моноз, а именно, ксилан—ангидрид ксилозы, маннан—ангидрид маннозы и т. п.; все они обладают своеобразным свойством совсем не растворяться в воде или же переходить в раствор в мицеллярном виде, т. е. в виде ассоциированных коллоидных частиц. Еще в 1924 году (Z. Angew. 37,1003) я указал, на основании непрямого определения молекулярного веса целлюлозы в медно-аммиачном растворе, на нецелесообразность наименования этих веществ полисахаридами. М. Бергман принципиально последовал по нашему пути в своих исследованиях крахмала и инулина; он предлагает называть эти углеводы „комплексными углеводами“ [A. 448,80 (1926)]. Но мне кажется, что это название неправильно. Я считаю более подходящим отметить наиболее типичное свойство этих углеводов—переход в раствор при обычных условиях в мицеллярном виде; поэтому я называю их, в противовес молекулярно растворяющимся углеводам,—мицеллярно-растворяющимися углеводами или короче—мицеллярными углеводами.

Эти углеводы содержатся в разведенных щелочных и водных экстрактах клеточных стенок различного происхождения. В более старой литературе они называются слизи- или камедеподобными веществами. Но в настоящее время

¹ Все же желательнее, чтобы исследователи, которые еще не могут присоединиться к этому представлению, постарались найти убедительные доказательства в пользу теории этерификации.

² По предположению C. Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 8, 277 (1882).

кажется весьма сомнительным, чтобы многочисленные описанные препараты действительно являлись химически однородными соединениями. Также должно казаться сомнительным, что изолированные препараты содержат углеводы в том же состоянии, в котором они находятся в клеточных стенках.

Эти вещества отличаются от целлюлозы большей растворимостью в воде или щелочах, благодаря чему возможно их отделение, а также большей чувствительностью к гидролизу разведенными кислотами.

В качестве особенно важных соединений мы опишем между прочим ксилан, различные маннаны и лихенин, обративший на себя в последнее время особое внимание.

1. Ксилан

Нахождение, получение, свойства

Ксиланом называется углевод, широко распространенный в качестве спутника целлюлозы, состоящий из пентозы-1-ксилозы. На основании всех до сих пор произведенных исследований¹ ксилан участвует в построении почти всех одревесневших клеточных мембран. Благодаря растворимости в разведенных щелочах, он извлекается из древесных тканей 5%—10% раствором едкого натра. Пумаред и Фигье,² экстрагируя щелочью древесные опилки тополя и бука, впервые получили препараты, содержащие ксилан. Благодаря классическим работам Т. Томсена,³ а также Бернгарда Толленса⁴ и его учеников, препараты эти изучены, и их основные свойства установлены. Щелочная вытяжка содержит не однородный ксилан, а смесь различных углеводов, в которой, смотря по растительному материалу, содержится больше или меньше ксилана.

Поэтому полезно не называть эти экстракты ксиланом,⁵ но по предложению Т. Томсена⁶ — „древесной камедью“ и термин ксилан оставить для однородного углевода, состоящего из ксилозы и получающего свое название именно от нее. Если в будущем окажется, что существует несколько однородных ксиланов (для этого, впрочем, до сих пор нет данных), то, понятно, необходимо будет установить специальные обозначения, напр., по происхождению ксилана (ср. маннан, стр. 56).

Благодаря методу определения сопутствующих углеводов клеточной стенки, выработанному главным образом в лаборатории Толленса⁷ (ниже будет дано более подробное описание), мы в настоящее время более или менее хорошо знаем содержание ксилана в препаратах древесной камеди. Так, например, содержание ксилана⁸ в препаратах из соломы равно 85%, в древесном гумми букового дерева — от 83% до 86%. Очень много ксилана содержится также в вишневом клее.⁹

В виду смешанного характера препаратов древесного гумми возникает вопрос, был ли вообще до сего времени получен чистый ксилан. Определенное улучшение в деле получения чистого ксилана было повидимому внесено методом разделения, предложенным Залковским;¹⁰ этот метод делает возможным отделение ксилана от другого углевода, встречающегося в препаратах камеди, а именно от арабана (ср. стр. 34). Залковский осаждает препарат

¹ Об особенностях его нахождения ср. у V. Grafe, Die Gumm(substanzen, в книге *Abderhalden, Biochem. Handlexikon*, J. Springer, Berlin 1911, т. 2, стр. 28.

² Poulmarède и Figuler, C. r. 23, 918 (1846); 25, 17 (1847); *Journ. de Pharm.* 12, 81 (1847); J. pr. [1] 42, 25 (1847), реф. в A. 64, 388 (1848).

³ Th. Thomsen, J. pr. [2] 19, 146 (1879); B. 12, 1012 R. (1879).

⁴ H. I. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 320 и след. (1889); E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 289 (1890).

⁵ E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 294 прим. (1890).

⁶ Th. Thomsen, J. pr. 19, 148 (1879).

⁷ A. Günther, G. de Chalmot и B. Tollens, B. 24, 3575 (1891).

⁸ E. Kröber и C. Rimbach, Z. Angew. 15, 508 (1902).

⁹ E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 296 (1890).

¹⁰ E. Salkowski, H. 34, 162 (1902); 35, 240 (1902); 117, 49, 50 (1921); E. Heuser, J. pr. 103, 69 (1921).

из щелочного раствора при помощи фелинговой жидкости в виде меднощелочных соединений пентозанов. После разложения кислотой отжатых медных соединений, арабан якобы приобретает способность вымываться холодной водой и отделяться от ксилана. Значение этого способа еще не выяснено (ср. стр. 33).

Сама природа мицеллярных углеводов лишает нас возможности решить, можно ли считать полученные препараты химически и физически однородными веществами. Необходима еще проверка особыми способами, которые, впрочем, пока не были применены при изучении ксилана (ср., напр., те методы, которые были разработаны для охарактеризования целлюлозы).

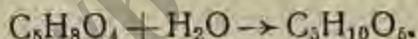
Все же при гидролизе этих ксилановых препаратов разведенными кислотами не было замечено образования других моносахаридов, кроме ксилозы,¹ так что они хотя бы в этом отношении повидимому однородны.

Чистейшие препараты ксилана имеют вид белых аморфных пористых порошков. Сухие препараты имеют состав $C_5H_8O_4$.² Препараты набухают в воде и растворяются в ней с образованием опалесцирующей жидкости. Они нерастворимы в спирте и других органических растворителях. Ксилановые препараты легко растворяются в щелочах. Удельное вращение в щелочном растворе колеблется для различных препаратов от $[\alpha]_D = -70^\circ$ до -85° , откуда можно сделать вывод, что эти препараты не строго идентичны между собой и неоднородны.

В противоположность целлюлозе, ксилан не окрашивается иодом или хлорцинкиодом в синий цвет; ксилан устойчив в отношении фелинговой жидкости. Обращает на себя внимание, при сравнении с целлюлозой, свойство ксилана давать с фелинговой жидкостью трудно растворимое меднощелочное соединение, состав которого по Э. Хейзеру³ аналогичен меднощелочному соединению целлюлозы;⁴ на 2 группы $C_5H_8O_4$ приходится 1 атом меди и 2 атома натрия.

Расщепление и вопросы строения

Важнейшим химическим превращением ксилана является его осахаривание до l-ксилозы при гидролизе горячими разведенными кислотами:⁵



Образование l-ксилозы из ксилана и выяснение строения ксилозы является до сего времени единственной твердой базой, на основании которой можно пытаться выяснить химическое строение ксилана.

Первые исследователи ксилана считали на основании данных элементарного анализа, что ксилан—изомер целлюлозы. Выяснение Толленсом и его сотрудниками пентозного характера ксилозы привело к утверждению взгляда на ксилан, как на пентозан. Таким образом была уничтожена почва для каких-либо рассуждений на тему о возможности образования ксилана из целлюлозы. Результаты гидролиза указывают на то, что ксилан является ангидридом ксилозы. Между тем, на основании ненормальных свойств растворимости, ксилан считают высокомолекулярным углеводом (полимеризованный ангидрид ксилозы);⁶ предполагается, что в состав молекулы ксилана входит много остатков ксилозы. Новейшие исследования целлюлозы⁷ и крахмала⁸ делают

¹ E. Heuser, J. pr. 103, 78 и след. (1921).

² Th. Thomsen, J. pr. [2] 19, 152 (1879); H. I. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 321 (1889).

³ P. F., 25, 239 (1927).

⁴ Ср. Г., гл. II, 3, а.

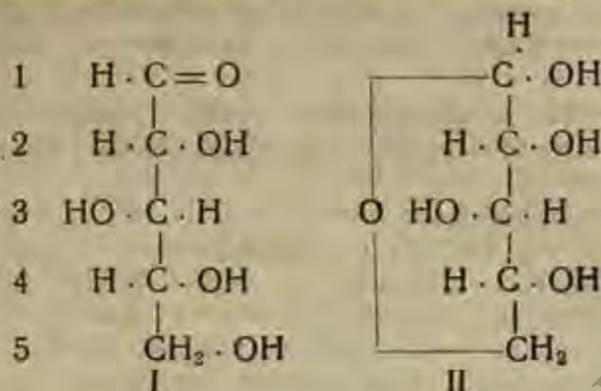
⁵ Friedr. Koch, Ber. 20, R. 145 (1887); H. I. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 304 (1889); E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 289 (1890); недавно Эренштейн сообщил о попытке произвести энзиматическое осахаривание ксилановых препаратов, Helv. 9, 332 (1926).

⁶ E. Schulze, H. 14, 269 (1890).

⁷ См. Г., гл. V, 5.

⁸ M. Bergmann и E. Knehe, A. 452, 141 (1927); K. Hess и R. Stahn, A. 455, 117 (1927).

сомнительными классические представления о строении мицеллярных углеводов, в том числе и ксилана. Для определения величины молекулы ксилана необходимо произвести более подробные исследования. Во всяком случае мы должны принять, что в ксилане, в соответствии с его образованием из ксилозы, сохранена пространственная конфигурация ксилозы (I)



Приведенная Эмилем Фишером¹ формула строения ксилозы (I) была изменена Хирстом и Пурвисом² в том смысле, что углеродный атом 1 соединен с углеродным атомом 5 амиленоксидным мостиком (II). Кислородный мостик (1—5) в ксилане не определяет еще однако положения кислородных мостиков в ксилане. Специальные исследования, произведенные над целлюлозой³, показали, что при превращении мицеллярного углевода в сахаристое вещество с нормальной растворимостью имеют место смещения кислородных мостиков. Возможно, что и при образовании ксилана из ксилозы происходят подобные смещения кислородных мостиков. Поэтому мы можем пока, на основании образования ксилана из ксилозы, судить лишь об аналогичной стерической конфигурации ксилана.

Сообразно содержанию двух гидроксильных в одной $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ -группе ксилана можно при помощи подходящих этерифицирующих средств ввести два кислотных остатка. При действии уксусного ангидрида получается диацетат, при действии бензоилхлорида и щелочи — дибензоат, при нитровании ксилана смесью азотной и серной кислот — динитрат ксилана.⁴ Все же на основании произведенных до сего времени исследований нельзя решить, имеем ли мы дело с чистыми препаратами и с действительными производными ксилана, т. е. с такими производными ксилана, в которых не произошло глубокого изменения ксилана.

Хейзер и Руппель⁵ ввели в ксилан при помощи диметилсульфата и щелочи от 1 до 1,5 групп OCH_3 на 1 группу $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ и затем перевели в диметилат по методу Пюрди и Ирвина дополнительной обработкой иодистым метилом и окисью серебра. Необходима специальная проверка однородности полученных препаратов. Препараты растворимы в холодной воде и нерастворимы в горячей воде. Хейзер и Руппель объясняют это свойство образованием легко растворимого и устойчивого в холодной воде гидрата, который распадается при нагревании; угол вращения и другие константы этого производного ксилана еще неизвестны.

¹ E. Fischer, B. 24, 537, 1840, 2686 (1891); о химии ксилозы см. литературный обзор у Мейера, и Якобсона, т. I, ч. 2, стр. 989; Tollens, стр. 127, Pringsheim Zuck.

² E. L. Hirst и C. Purves, Soc. 123, 1352 (1923).

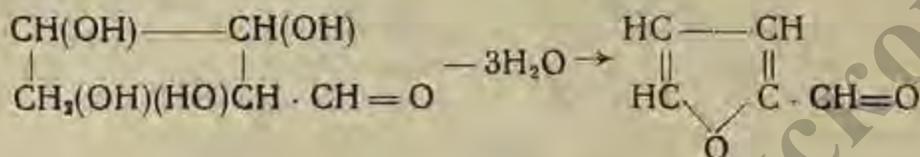
³ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 96 (1925); F. Michael, A. 456, 76 и след. (1927); K. Hess и H. Friese, A. 450, 46 (1926); ср. также работы H. Pringsheim, B. 57, 1581 (1924) и R. Kuhn, A. 443, 20 (1925). Указанные у Р. Куна смещения кислородных мостиков могут быть также истолкованы как междумолекулярные смещения кислородных мостиков, как это было доказано для целлюлозы, ср. в последнее время у M. Bergmann и E. Knehe, A. 452, 146 (1927).

⁴ Ihl, Ch. Ztg., 2, 19 (1887).

⁵ E. Heuser и W. Ruppel, B. 55, 2084 (1922).

Особые характерные реакции ксилозы позволяют определить непрямым путем присутствие ксилана; на них основаны важные способы определения ксилана. Подобной специальной реакцией является легкий переход ксилозы в фурфурол при нагревании с разведенными кислотами. Легкое определение фурфурола при помощи цветных реакций и реакций осаждения делает возможным качественное и количественное определение ксилозы и следовательно определение соответствующего ксилозе количества ксилана (ср. стр. 78 и след.).

Преобразование ксилозы в фурфурол,¹ протекающее впрочем не количественно (ср. стр. 83), хорошо передается следующей схемой:



Методина

Получение неочищенных препаратов древесной камеди²

1300 г мелких просеянных опилок букового дерева исчерпывающе обрабатываются 2% аммиаком при комнатной температуре с целью наиболее полного удаления флорафеноподобных веществ. После того как извлеченные опилки осадут на дно, их промывают водой до удаления аммиака; затем их экстрагируют в течение 48 часов 5% едким натром при комнатной температуре и частом помешивании. Полученная после отжима щелочная желто-окрашенная жидкость фильтруется (после того как суспензия осядет) и обрабатывается равным объемом 95% спирта для выделения древесной камеди. Полученный осадок, повидимому, содержит щелочные соединения веществ камеди. Осадку дают осесть, сливают с него спирт декантацией, отцеживают на фильтровальном полотне и осторожно отжимают рукой, промывают спиртом и затем разлагают в спиртовой суспензии соляной кислотой (до кислой реакции). После основательной промывки спиртом до исчезновения кислой реакции спирт вытесняют эфиром и полученный препарат сушат над серной кислотой. Препарат получается в виде почти белого пористого порошка. Выход из 1300 г буковых стружек равен 63—70 г.

Согласно Броуну младш. и Толленсу,³ в препарате наряду с ксиланом содержится повидимому арабан.

Получение и очистка препаратов камеди из соломы⁴

100 г рубленой пшеничной соломы кипятят в течение 45 минут с 2,5 л 6% раствора едкого натра. Щелочной раствор, отделенный от осадка прессованием, подвергают отстаиванию в высоком цилиндре и полученный прозрачный раствор нагревают с 1 л фелинговой жидкости. Меднощелочное соединение ксилана (и арабана) выпадает в виде геля, его отцеживают, промывают водой, отжимают и наконец разлагают растиранием с разведенной соляной кислотой. После добавления 2—3 частей 90% спирта отфильтровывают смесь пентозанов и еще раз повторяют операцию, растворив в разведенной щелочи и вновь осадив фелинговой жидкостью. Если в осадке присутствует арабан, то смесь пентозанов, полученную после разложения меднощелочных соединений, экстрагируют еще раз холодной водой. При этом наряду с арабаном в воду переходит также часть ксилана; поэтому этим способом трудно получить арабан, свободный от ксилана, но оставшийся нерастворившийся ксилан не содержит уже арабана.

Дальнейшие рецепты получения камеди из соломы по методу Залковского приведены у Э. Хейзера;⁵ впрочем, в этих рецептах не обращено внимание на применение воды для удаления арабана, хотя Залковский считал это существенно необходимым; в них отсутствует также повторное осаждение меднощелочного соединения. Хейзер указывает, что препараты,

¹ Ср. W. E. Stone и B. Tollens, A. 249, 236 (1888). Полный обзор по химии фурфурола имеется у Мейера-Якобсона, т. 2, часть 3, стр. 56.

² Рецепт H. I. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 307 (1889); ср. также F. Koch, Z. des Vereines der D. Zuckerindustrie 38, 1135 (1888).

³ C. A. Brown jr. и B. Tollens, B. 35, 1466 (1902).

⁴ Рецепт Залковского, H. 34, 162 (1902); 35, 240 (1902); ср. также H. Pringsheim и H. Magnus, H. 105, 184 (1919), а также рецепт E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 290 (1890).

⁵ E. Heuser, J. pr. 103, 88 (1921).

полученные им по этому способу, содержат еще лигнин, воск и т. п.¹ Поэтому Хейзер советует исходить не из неочищенной соломы, а из беленой соломенной целлюлозы, т. е. из препарата, уже освобожденного от лигнина, но содержащего наряду с целлюлозой также существенные количества ксилана.² Несомненно этот путь открывает больше возможностей быстрого и верного получения препаратов чистого ксилана, чем при применении неочищенной соломы по методу Залковского. Впрочем Хейзер пользуется для экстрагирования беленой соломенной целлюлозы также методом Залковского, т. е. осаждением меднощелочного соединения. Он ограничивается однократным осаждением и отделением, которые он еще упрощает, суспендируя меднощелочной осадок в спирте и разлагая его хлористоводородным газом. В этом случае Хейзер также не обращает внимания на удаление арабана промывкой водой (ср. рецепт Залковского). По его данным, полученные препараты содержат 96% ксилана.

Так как Хейзер исходит из соломенной целлюлозы, освобожденной от лигнина, и в то же время считает возможным отказаться от отделения арабана и других углеводов, то неясно, какую цель преследует достаточно обременительное осаждение медноаммиачного соединения.³ Нам кажется небезнадежным гораздо быстрее получать препараты ксилана той же чистоты, осаждая его непосредственно из щелочных экстрактов соломенной целлюлозы (может быть при помощи аммиака).⁴

Рецепт получения простейшего препарата ксилана, по Хейзеру, состоит в следующем:

300 г беленой соломенной целлюлозы (соответствуют 100 г сухого беззольного вещества) мелко разрыхляют и подвергают кипячению с обратным холодильником в течение 4 часа с раствором 150 г Na_2CO_3 в 2300 cm^3 воды. Раствор отделяют от остатков соломы с помощью бюкверовской воронки (без фильтра) и добавляют к прозрачному темнокоричневому фильтрату 1 л фелинговой жидкости. Объемистый синий осадок отфильтровывают (тонкая проволочная сетка), отжимают, дважды перемешивают в фарфоровой чашке с 300 cm^3 80% спирта и наконец, по возможности, тонко взмучивают в 1 л 96% спирта. Во взмученную жидкость пропускают хлористоводородный газ, пока цвет осадка не превратится в белый (через зеленый и желтый). Это происходит, примерно, через 3—4 часа. После отфильтровывания промывают, несколько раз декантируя, 80% спиртом, вытесняют спирт эфиром и после сливания эфира и сушки при 60—70° получают совершенно белый рыхлый продукт без запаха, постоянный относительно фелинговой жидкости и полностью растворимый в растворе едкого натра. Выход равен 35 г ксилана, что соответствует около 19 г сухого веса или 19% от веса сухой клетчатки.

Э. Шмидт и Грауманн⁵ экстрагируют ксилан из буковой древесины после ее обработки двуокисью хлора.

Гидролиз препаратов ксилана до ксилозы

Уилер и Толленс⁶ приводят следующий рецепт гидролиза препарата древесной камеди, полученной непосредственно из букового дерева экстрагированием щелочью.

¹ Л. с., стр. 71.

² Heuser и Haug, Z. Angew. 31, 99 (1918).

³ Возможно ли вообще полное отделение от этих углеводов при помощи меднощелочных соединений — кажется сомнительным после исследования Залковского [Н. 117, 48 (1921)], ср. также Н. 35, 240 (1902)] Не опубликовано ни одного опыта, в котором из препа ата зведомо содержащего арабан наряду с ксиланом, была бы получена одна из компонент свободной от второй. В связи с большой трудностью удовлетворительного разделения следует также вспомнить, что меднощелочное соединение какого-нибудь углевода, напр., целлюлозы, имеет различную растворимость, в зависимости от того, какова была степень дисперсности препарата целлюлозы до осаждения. Поэтому сомнительно, можно ли вообще полностью разделять химически различные углеводы с помощью меднощелочных соединений. Во всяком случае для лихенина это пока не удалось. Большого успеха достиг повидимому М. Людтке при разделении маннана А и маннана В (ср. стр. 56).

⁴ Ср. вв р., А. 435, 143 (1923).

⁵ E. Heuser, J. c., стр. 91; M. Ehrenstein, Helv. 9, 332 (1926); более старые рецепты ср. E. Schulze, H. 16, 403 (1892); ср. также E. Heuser, J. pr. 104, 261/262 (1922).

⁶ E. Schmidt и E. Graumann, B. 54, 1867 (1921).

⁷ H. I. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 308 (1889); ср. также E. Salkowski, H. 34, 35, 240 (1901); E. Heuser и L. Brunner, J. pr. 104, 279 (1922); E. Heuser и E. Kutschner, J. pr. 103, 75 (1921).

50 г камеди нагревают с 400 см³ воды и 20 г конц. серной кислоты на кипящей водяной бане. Камедь постепенно растворяется, остается лишь небольшое количество темной массы. После 11—12 часов нагревания фильтруют, насыщают раствор углекислым кальцием, вновь фильтруют и наконеч упаривают до консистенции сиропа. Остаток растворяют при подогревании в спирте, с целью удаления неразложившейся камеди и сульфата кальция; раствор фильтруют и повторяют эту операцию вторично после испарения спирта, при чем при охлаждении раствора вновь выделяется некоторое количество камеди. Раствор сливают и вновь упаривают до сиропа, который застывает через несколько дней стояния в кристаллическую кашу. После отсасывания густого маточного раствора и многократной перекристаллизации кристаллической массы из спирта и воды с применением животного угля получается чистая ксилоза. Выход может быть увеличен при использовании маточного раствора и может быть доведен до 16 г чистой ксилозы из 60 г древесной камеди.

Э. Хейзер и Жейм¹ получили при гидролизе ксилана 3% кипящей азотной кислотой ксилозу с выходом в 75% от теории.

Ксилозу можно получать также непосредственно из содержащих ксилан растений. Так, например, Шульце и Толленс² получили чистую ксилозу, гидролизуя измельченную пшеничную солому 2% соляной кислотой; выход равнялся 5% от веса воздушно-сухой соломы.

Хардинг³ недавно привел рецепт быстрого получения чистой ксилозы с хорошим выходом гидролизом измельченных кукурузных початков разведенной серной кислотой.

2. Арабаны

Нахождение, получение и свойства

Подобно тому, как по присутствию ксилозы в продуктах гидролиза клеточной стенки судят о нахождении ксилана, — обычно считают, что появление арабинозы указывает на присутствие „арабана“. Но в то время как препараты ксилана смогли быть получены в мало-мальски чистом виде (ср. стр. 29), положение с препаратами клеточной стенки, называемыми арабаном, обстоит значительно хуже. До сих пор были получены лишь такие препараты, которые при гидролизе давали, наряду с арабинозой, изменчивые количества других моноз (ксилозу, галактозу, а также маннозу и глюкозу); если же они и не давали других моноз, то однородность их ничем не была доказана (например, препараты арабана из пектиновых веществ).

П. Эрлих исследовал недавно пектиновые вещества клеточной стенки (ср. стр. 42 и след.), при чем оказалось, что какое-то весьма распространенное первичное вещество, дающее при гидролизе клеточных стенок l-арабинозу, находится в тесной связи с пектиновым комплексом клеточной стенки. Таким образом значение углеводов клеточной стенки, дающих арабинозу, значительно возросло. Но в то же время все многочисленные, более старые указания о препаратах арабана стали весьма сомнительными. В настоящее время еще нельзя сказать, в каком отношении друг к другу находятся старые препараты, так называемый „арабан“, к новым, выделяемым иногда из той же клеточной стенки. Следует обождать, особенно с установлением окончательной систематики, пока исследователи, занятые в настоящее время в этой области, не сообщат нового экспериментального материала. Поэтому нижеприведенные данные имеют, возможно, лишь историческую ценность.

Вещества клеточной стенки, дающие при гидролизе главным образом арабинозу и называемые арабаном, встречаются преимущественно в клеточных мембранах семян и плодов⁴ (напр., в оболочках, в отрубях пшеницы и ржи). Особенно широко распространенными исходными материалами для получения арабана являются растительные слизи и камеди.

Еще Шейблер⁵ в своих классических исследованиях о получении арабинозы из клеточных тканей сахарной свеклы и из гумми-арабика высказал предпо-

¹ E. Heuser и G. Jaume, J. pr. 105, 236/237 (1922).

² C. Schulze и B. Tollens, A. 271, 41 (1892).

³ T. S. Harding, Sugar 25, 124 (1923); C. IV, 1008 (1923).

⁴ Ср. напр. A. Baumann, Z. f. ges. Brauwesen 39, 363 и след. (1917); C. I, 589, 1917

⁵ C. Schelbler, B. 6, 616, 619 (1873).

ложено, что в основе всех описываемых препаратов находится специфическое для образования арабинозы основное вещество; убежденный в идентичности исходных веществ, дающих арабинозу из свекловичной камеди и гумми-арабика, Шейблер дал им название „арабиновая кислота“. Это мнение широко распространено еще и в настоящее время. Прямо удивительна та уверенность, с которой часто в новейших работах предполагают идентичность исходных веществ арабинозы в смесях мицеллярных углеводов, будь то растительные камеди, растительные слизи, клеточные ткани, древесные препараты или тому подобное—несмотря на отсутствие подходящих методов получения и идентификации. Пример целлюлозы и крахмала учит нас, что углеводы, которые при гидролитическом расщеплении дают один и тот же моносахарид—глюкозу, отнюдь не должны быть химически идентичны. Описываемые в следующей главе маннаны (маннан из каменного ореха и маннан из салапа) также подтверждают, что первичные вещества, находящиеся в различных растениях, отнюдь не идентичны, хотя бы полученные препараты были целиком построены из маннозы. Безусловно необходимо считаться с тем, что и первичные вещества, содержащиеся в различных растениях и дающие при гидролизе арабинозу, также отнюдь не идентичны. Вопрос будет выяснен лишь тогда, когда будут получены и достаточно охарактеризованы препараты арабана, безусловно свободные от других углеводов.

Залковский старался получить чистые препараты арабана через комплексные медные соединения; он пользовался при этом препаратами, которые согласно исследованиям Хауерса и Толленса¹ особенно пригодны для получения арабана, так как при гидролизе они не дают ксилозы наряду с арабинозой (вишневый клей и свекловичная резка). В то же время следует упомянуть, что эти препараты содержат довольно большое количество пектиновых кислот, состоящих из галактозы и др. (см. вышеупомянутые новые работы Эрлиха). Таким образом нельзя делать определенных выводов о результатах очистки до появления новых исследований. Возможно, что в препаратах Залковского осталось незамеченным некоторое количество галактана и т. п.

Если в препаратах арабана содержится ксилан, то согласно позднейшим исследованиям,² метод Залковского оказывается непригодным для отделения ксилана от арабана.³ Во время попыток разделения арабана и ксилана холодной водой после осаждения их медных солей оказалось, что хотя ксилан легко отделяется, но „арабан“ едва ли можно совершенно очистить от ксилана.⁴

Среди растительных материалов, содержащих много арабана, назовем вишневый клей, гумми-арабик и свекловичную камедь.⁵ Различные препараты, содержащие арабан, имеют различную и часто сильно колеблющуюся вращательную способность, что является признаком того, что не может быть и речи об однородном или химически идентичном арабани; эти препараты во всяком случае можно приравнять к вышеупомянутым древесным камедям до выделения из них ксилана. Препараты арабана из свекловичной камеди имеют, по Шейблеру,⁶ колеблющееся удельное вращение от $[\alpha]_D = -98,5^\circ$ до положительной величины угла. Тот же исследователь приводит вращательную способность арабана из гумми-арабика:⁷ $[\alpha]_D =$ от -30° до $+46^\circ$.

Вследствие этого становится излишним приводить другие свойства препаратов арабана, вроде растворимости, описания производных и т. п., или даже подробности рецептуры; желающие могут узнать все это в обширной оригинальной литературе (см. в главе о пектинах, стр. 39).

В основе химии арабана лежит все еще лишь один неоспоримый факт—его расщепление до l-арабинозы, к которому принципиально приложимо то же самое, что было сказано о расщеплении ксилана до ксилозы (см. стр. 30).

¹ R. Hauers и B. Tollens, B. 36, 3316, 3317 (1903).

² E. Salkowski, H. 35, 244 (1902).

³ E. Salkowski, H. 34, 162 (1902).

⁴ Ср. также примеч. 3 стр. 33.

⁵ Обзор нахождения арабана см. у V. Grafe и G. Zemplén в книге Abderhalden: Biochem. Handlexikon т. II, стр. 10 (1911); т. VIII, стр. 2 (1914); т. IX, стр. 220 (1923); далее у Szarek, т. I, стр. 658 и у Tollens, стр. 481.

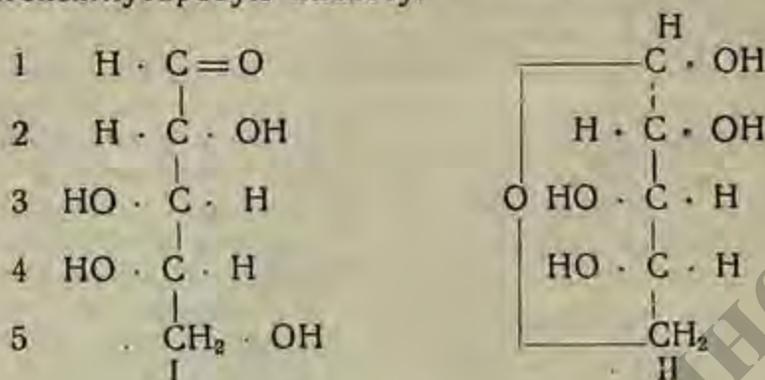
⁶ C. Scheibler, B. 6, 617, 919 (1873).

⁷ C. Neubauer, J. pr. [1] 62, 193 (1854).

Расщепление и вопросы строения

Полученная арабиноза имеет правое вращение¹ и обозначается как l-арабиноза.² Строение ее (I) выяснено Э. Фишером.

Положение (1,5) кислородного мостика в полу-ацетальной форме (II) доказано Роберстоном и Хирстом³ превращением триметил-арабинозы в аработриметоксиглутаровую кислоту.



И в этом случае на основании строения арабинозы можно сделать для арабанов лишь тот вывод, что они должны иметь конфигурацию l-арабинозы. В остальном же можно лишь тогда подойти к выяснению строения, когда будут получены однородные, хорошо охарактеризованные препараты.

Описанное выше (см. стр. 32) образование фурфурола из ксилозы происходит точно также и из арабинозы. Таким образом фурфуроловая реакция недостаточна для распознавания ксилана от арабана. Решающее значение имеет выделение и определение монозы, получаемой при расщеплении; точка плавления и свойства многочисленных производных позволяют провести очень резкое различие между арабинозой и ксилозой (ср. стр. 73).

Методика

Гидролиз препаратов арабана до арабинозы

Систематическое изучение условий гидролиза препаратов, содержащих арабан, было произведено Хауерсом и Толленсом.⁴ Они меняли концентрацию кислоты и время реакции и нашли следующие условия для получения наибольшего выхода арабинозы из вишневого клея:

Смесь 1 кг порошка вишневого клея, 7,5 л воды и 500 г конц. серной кислоты нагревают в течение 10 часов на кипящей водяной бане. Выход неочищенной арабинозы = 37%.

В последнее время Хардинг⁵ привел хороший рецепт для непосредственного получения арабинозы из свекловичной мезги.

3. Метилпентозаны

Самостоятельное существование в клеточной стенке арабанов, а также галактанов (см. ниже) стало сомнительным в связи с появлением новых исследований о пектиновых кислотах. То же надо сказать и о метилпентозанах. Как и в других подобных случаях, о существовании соответствующего высокомолекулярного ангидрида сахара, как исходного вещества, судят по образованию метилпентозы при кислотном гидролизе различных растительных материалов, напр. древесины, соломы, сена, листьев, семенных коробок, каме-

¹ Ср. Meyer-Jacobson, т. I, часть 2, стр. 950.

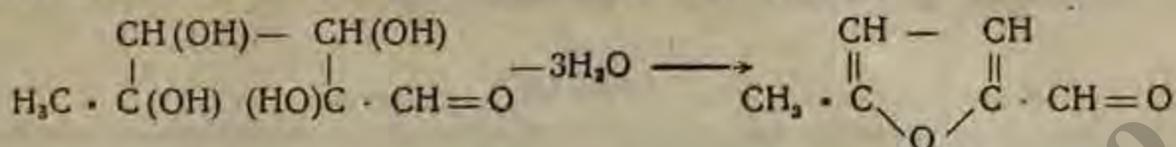
² E. Fischer, B. 24, 537, 1840, 2686 (1891).

³ E. L. Hirst и G. J. Robertson, Soc. 127, 358 (1925).

⁴ R. Hauers и B. Tollens, 36, 3306, 3309, 3317 (1903).

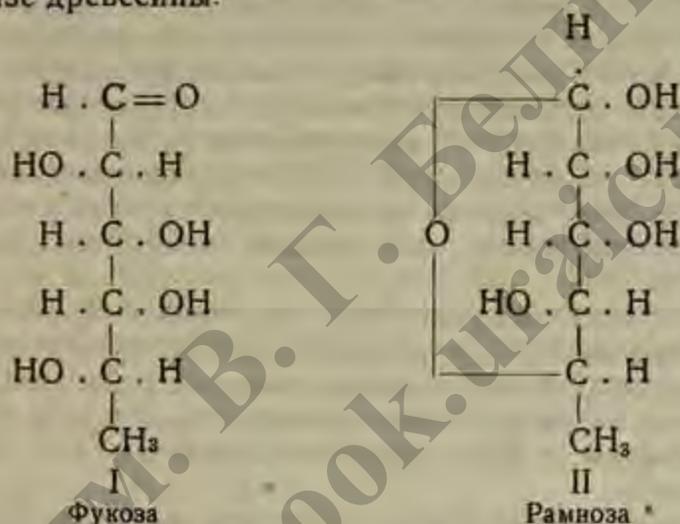
⁵ T. S. Harding, Sugar 25, 124 (1923); C. 1923, IV, 1008.

дей, морских водорослей и т. п. Но только в очень редких случаях был действительно выделен метилпентозан; обычно дело ограничивалось, аналогично арабинозе и ксилозе, косвенным доказательством по образованию метилфурфузола; при этом происходит реакция, аналогичная той, которая имеет место в случае ксилозы и арабинозы (ср. стр. 32) ¹



Так как все известные до сих пор метилпентозы (а также метилпентозаны) показывают метилфурфузольную реакцию, то поэтому по образованию метилфурфузола можно судить вообще лишь о присутствии метилпентоз или метилпентозанов, а не о какой-либо определенной метилпентозе. ²

Наиболее важной метилпентозой является фукоза ³ (I). Возможно, что некоторое значение имеет также рамноза (II), образование которой предполагается при гидролизе древесины:



Так как исходные вещества, дающие при гидролизе эти соединения, еще никогда не были изолированы, то следует обратить особое внимание на то, что было сказано на стр. 34 о галактане и арабине. Что касается рамнозы, то является особенно сомнительным, обязана ли она своим происхождением настоящему рамнану, так как для ее доказательства пользуются обычно косвенным методом образования метилфурфузола. Рамноза широко распространена в природе в виде различных глюкозидов. Поэтому неизвестно, не является ли источником образования рамнозы во время гидролиза какой-либо рамнозид.

Лучше всего исследовано образование фукозы. Толленс ⁵ и сотрудники получили кристаллическую фукозу из морских водорослей и из траганта. Выход чистой фукозы равнялся, напр., 50 г из 6 кг водорослей и 8 г из 300 г траганта. Выхода эти малы, что делает сомнительным существование особого исходного вещества — фукозана.

¹ О доказательстве присутствия метилфурфузола см. стр. 79 и след.

² Доказательство присутствия метилфурфузола по флороглюцидиному или другому аналогичному методу также очень сомнительно. Так, например, С. G. Schwalbe и E. Becker [Z. Angew. 32, 230 (1919); 23, 16 (1920)] казалось, что они обнаружили в древесине пихты присутствие метилпентозы, но это было опровергнуто E. Hägglund и T. Rosenqvist [Bio. 179, 378 (1926)]; впрочем см. стр. 79.

³ Положение кислородного мостика фукозы еще не выяснено.

⁴ О строении ср. E. L. Hirst и A. K. Macbeth, Soc. 128, 22 (1926).

⁵ A. Günther и B. Tollens, A. 271, 86 (1892); I. A. Widtsoe и B. Tollens, B. 33, 132 (1900); B. Tollens и F. Rorive, B. 42, 2009 (1909); ср. также K. Viehr и B. Tollens, A. 258, 110 (1890).

Мы должны дождаться дальнейших попыток выделения исходных веществ и лишь затем решить, действительно ли существуют в вышеуказанном смысле фукозан, рамнан и другие метилпентозаны. Указание Эрлиха,¹ что в некоторых пектиновых веществах арабиноза замещена метилпентозой, заставляет нас надеяться на выяснение, в результате новых исследований, вопроса о существовании метилпентозанов в клеточных тканях.

4. Галактаны

Как уже было указано, мы судим о существовании вышеупомянутых углеводов на основании определения моносахарида, полученного при гидролизе данного препарата клеточной стенки. Если подобные препараты имеют состав ангидрида монозы, если они дают при гидролизе исключительно один моносахарид и имеют обычные свойства мицеллярно-растворимых углеводов, то можно довольно уверенно сказать, что препарат является ангидридом сахара, название которого может быть дано, по предложению Шейблера, в зависимости от полученной монозы—ксилан, арабан, метилпентозан и т. п.

Если же препараты дают при гидролизе различные моносахариды, то определение препарата становится весьма затруднительным. В этом случае мы имеем дело, быть может, со смесью соответствующих ангидридов моноз, что охотно принимается современными исследователями углеводов и что действительно часто имеет место;² но возможно также, что в исходном веществе различные монозы, образующиеся при расщеплении, связаны между собою химически. Но при этом отнюдь не исключается, что препарат является полисахаридом типа рафинозы; мы увидим ниже, что подобные случаи действительно встречаются.

Таким образом, если не существует подробных исследований по разделению и очистке препарата, то необходимо воздержаться от выводов о характере исходного вещества, основываясь лишь на результатах, полученных при гидролизе. Навряд ли нужно еще упомянуть, что при установлении более строгой классификации следует наперед исключить все неполно охарактеризованные препараты.

Особенно велики затруднения, встречающиеся при изучении препаратов клеточной стенки, дающих при гидролизе галактозу. Если мы просмотрим перечень довольно многочисленных описанных препаратов, то увидим едва ли не единственный, который может быть назван при оценке исходного вещества настоящим галактаном. Это—нижеописанный подробнее γ -галактан Е. Липпманна, препарат, получаемый из сладких отбросных вод известкового ила после переработки незрелой свеклы; этот препарат, как подчеркивает Липпманн, дает при гидролизе исключительно галактозу. Но этим соединением исчерпывается список препаратов, дающих при гидролизе только галактозу. Остальные препараты, дающие галактозу, образуют большие или меньшие количества других моноз. Поэтому при рассмотрении этих препаратов необходимо учесть все сказанное выше.

Действительно Шульце и сотрудники описали случай, когда один „препарат галактана“, выделенный Штейгером³ из семян лупина, отнюдь не может быть причислен к настоящим галактанам. Шульце⁴ позже показал, что этот препарат относится к группе полисахаридов типа мелецитозы, гентианозы и др. и близок к стахиозе.⁵ Все же мы должны, принимая во внимание препарат Липпманна, а также новые работы по пектиновым веществам (ср. стр. 46), пока считаться с тем, что настоящие галактаны распространены шире, чем это можно с уверенностью сказать на основании уже

¹ F. Ehrlich, Ch. Z. 41, 200 (1917).

² Нанр., H. Bierry и J. Giaja, Bio. 40, 388 (1912); С. II, 198, 1912.

³ E. Steiger, B. 19, 827 (1886).

⁴ E. Schulze, B. 25, 2218 (1893).

⁵ E. Schulze, B. 43, 2230 (1910).

имеющегося опытного материала. Возможно, что „галактаны“, предполагаемые на основании результатов гидролиза¹ или фактически получаемые из семян,² действительно являются настоящими галактанами (особенно это относится к т. наз. р-галактану Шульце). Но и по сей день об этом ничего нельзя сказать с уверенностью.

„Галантан“

Е. Липпманн³ наблюдал, что при промывке известкового ила, получаемого при производстве сахара из свеклы в фильтрпрессах, вновь переходит в раствор камедь, имеющая большой положительный угол вращения. Полученные растворы выделяют, после полного удаления извести с помощью углекислоты и щавелевой кислоты, сильного упаривания и длительного стояния, — густой, вязкий и слизистый осадок.

Для дальнейшей очистки масса, нерастворимая в холодной воде и спирте, до тех пор замешивается с холодной водой, пока промывная вода не станет бесцветной. Затем препарат переводят в раствор кипячением с известковой водой, кальциевое соединение разлагают углекислотой и одновременно подвергают раствор упариванию. После отстаивания в стеклянном цилиндре раствор упаривают вторично; наконец после пересыщения раствора соляной кислотой вещество осаждается спиртом при постоянном перемешивании. Операция растворения в виде кальциевого соединения и последующего осаждения повторяется несколько раз, пока препарат не станет светложелтым и растворимым в холодной воде. Затем препарат несколько раз фракционированно осаждают из раствора в холодной воде спиртом и наконец обезвоживают перемешиванием и отстаиванием со спиртом. Вещество имеет в сухом состоянии вид хрупкой белой аморфной массы с раковистым изломом. Состав вещества точно соответствует формуле $C_6H_{10}O_5$, угол вращения $[\alpha]_D = +238^\circ$; оно не восстанавливает фелингову жидкость. При окислении азотной кислотой образуется только слизевая кислота, при гидролизе разведенной серной кислотой — полностью и исключительно только галактоза (о строении галактозы ср. стр. 53).

Экстрагируя клеточные стенки свеклы, Шейблер⁴ получил препараты, которые давали при гидролизе арабинозу. Таким образом из опытов Липпманна можно сделать вывод, что в общем возможно выделить галактаны, свободные от слизистых веществ. Было бы особенно интересно получить в чистом виде исходное вещество, дающее, по Шейблеру, арабинозу (ср. стр. 50).

5. Пектиновые вещества

Новые исследования слизей и камедей клеточных стенок все более ясно показывают, что на ряду с вышеупомянутыми углеводами в построении тканей участвуют в большой мере вещества существенно другого типа. Оказалось, что, особенно в тех случаях, когда раньше предполагали присутствие арабанов и галактанов, действительно появляются студенистые и слизистые вещества явно кислого характера, которые дают при гидролизе на ряду с арабинозой и галактозой также галактуроновые и глюкуроновые кислоты. Этими веществами являются пектиновые кислоты. Так как в клеточной стенке они соединены с галактозой, арабинозой и возможно с другими сахарами повидимому химически, то существование химически самостоятельных галактанов

¹ E. Schulze, B. 22, 1192 (1889); 24, 2271 (1891); E. Schulze, E. Steiger и H. Maxwell, H. 14, 277 (1890); G. Bertrand, Ch. Z. 16, 1156 (1892); E. Schulze, H. 19, 38 (1894); 21, 392 (1896); 16, 386 (1892).

² E. Schulze и E. Steiger, B. 20 290 (1887).

³ E. O. v. Lippmann, B. 20, 1001 (1887).

⁴ C. Scheibler, B. 1, 58, 108 (1867); 6, 612 (1873); ср. также работы A. Wahl и Nissen Ztschr. Ver. d. Deutsch. Zuckerind. 1889, 924; A. Herzfeld, там же, 1891, 295, 66.

и арабанов в вышеуказанном смысле становится весьма проблематичным. Все же при существующем уровне наших знаний, мы сочли правильным посвятить галактанам и арабанам отдельную главу и отделить от них пектиновые кислоты, как производные галактуроновой или глюкуроновой кислот. Мы будем ждать дальнейших исследований, которые внесут ясность в вопрос о том, обязательно ли появление галактана и арабана всегда связано с нахождением пектиновой кислоты. Пектиновые кислоты получают непосредственно из клеточных стенок в виде легко расщепляемых магниевых солей кислых метиловых эфиров, так называемых пектинов.

Пектиновые кислоты также неспособны растворяться в воде мономолекулярно; они способны сильно набухать и напоминают в этом, а также во многих других отношениях, мицеллярные углеводы.

Они отличаются от целлюлозы большей растворимостью и легче подвергаются гидролизу разведенными кислотами.

Исторический обзор

В течение почти столетнего периода изучения понятие о пектиновой кислоте значительно изменилось; поэтому я считаю правильным для большей ясности привести краткий исторический обзор.

Браконно¹ назвал уже в то время довольно хорошо известные желеобразные вещества плодов — пектиновыми кислотами по их очевидно общим для всех кислотным свойствам, а также в связи с их способностью коагулировать. Впоследствии все слизистые и студенистые вещества клеточных тканей стали причислять к группе пектиновых веществ, даже если вещества эти не имели кислых свойств. С течением времени в понятие „пектиновые кислоты“ включили большое число слизистых и желеобразных веществ сомнительной чистоты, извлеченных из различнейших растений.

Стремление внести некоторый порядок в большую группу пектиновых кислот сказалось очень рано в попытках сравнения данных элементарного анализа всех препаратов. При этом часто получались данные, заметным образом отличавшиеся от состава настоящих углеводов ($C_6H_{12}O_6$ или $C_6H_{10}O_5$). Представление о составе все время колебалось в зависимости от того, какой препарат находился в руках данного аналитика. Так, например, Шмидт,² ученик Либиха, получил при своем критическом изучении различных растительных слизей и камедей (вишневого клея, траганта, айвовой слизи, слизи льняного семени, слизи салапа и др.) данные анализа, соответствующие составу $C_6H_{10}O_5$, в то время как другие пектиновые кислоты, перечисление которых мы считаем излишним, имеют, по данным других аналитиков,³ другое соотношение $H:O$, а именно — несколько большее содержание кислорода.

Наконец, Тромп-де Хааз и Толленс⁴ в результате подробного изучения многочисленных фруктовых пектиновых кислот пришли к заключению, что состав их соответствует $C_6H_{10}O_5$, т. е. обычным углеводам; но пектиновая кислота кормовой брюквы, в подтверждение более старых работ, содержит несколько больше кислорода, чем соответствует соотношению $H:O$ в углеводах. В то же время эти исследователи вполне правильно отметили, что виду ограниченной возможности очистки препаратов и близости к пределу чистоты элементарного анализа — иногда становится невозможным решить, отвечает ли состав $C_6H_{10}O_5$ или же имеется незначительный избыток кислорода против соотношения $H:O = 1:8$.

¹ H. Braconnot, A. ch. [2] 26, 329 (1824); 28, 173 (1825), 30, 96 (1825); J. 12, 205 (1833); 13, 315 (1834).

² C. Schmidt, A. 51, 29 (1844).

³ E. Frémy, Journ. Pharm. Chim. 26, 368 (1840); A. ch. [3], 24, 5 (1848); A. Chodnew, A. 51, 355 (1844); G. J. Mulder, J. pr. 14, 277 (1838); Regnault, J. pr. 14, 270 (1838).

R. W. Tromp de Haas и B. Tollens, A. 286, 278 (1895).

Первый толчок к пониманию природы пектиновых кислот был дан Шейблером, который нашел, что пектиновая кислота, полученная из свекловичных стружек (мегапектиновая кислота), дает при гидролизе арабинозу. Это наблюдение сначала отклонило внимание исследователей от выделения и очистки пектиновых препаратов. Начался период изучения препаратов при помощи полного гидролиза, при чем часто исходили не из специально полученных пектиновых препаратов, а непосредственно из самих растений. Безусловно, пренебрежение к препаративной стороне придало большую неуверенность данным гидролиза, и в старой литературе встречается довольно много противоречивых мнений. Но все же данные гидролиза, полученные за этот период исследования, привели к важным результатам. Благодаря тому, что были обнаружены настоящие сахаристые вещества, была подтверждена связь по крайней мере одной группы пектиновых кислот с углеводами и тем самым не подтвержден их кислый характер.¹

Но все же не было достаточных оснований, чтобы ставить вообще под сомнение существование кислых пектиновых веществ; нельзя было отрицать кислого характера большого числа пектиновых препаратов,² хотя и не были получены определенные данные³ о кислых продуктах гидролиза. Очевидная противоположность различных веществ привела в дальнейшем все больше к полному отделению нейтральных слизей и камедей от собственно пектиновых кислот. Обозначение „пектиновые кислоты“ было оставлено лишь для кислых студенистых веществ из плодов и корней.⁴ По предложению Тромп де Хааз и Толленса⁵ было введено название пектиновые вещества, объединяющее пектиновые кислоты, слизи и камеди.

По мере того, как отдельные представители слизей и камедей, благодаря очистке и более подробному изучению (угол вращения, анализ, гидролиз), оказывались химическими индивидуумами типа мицеллярных углеводов, стала возможной их систематическая регистрация под названием маннаны, арабаны, ксиланы и т. п. (как это было по возможности сделано выше и будет еще сделано в дальнейшем изложении).

В противоположность этому, вопрос о природе кислых веществ, пектиновых кислот, остался совершенно невыясненным. Толленс⁶ высказал в 1895 году свое мнение, считая, что небольшой избыток кислорода сверх соотношения $H:O = 1:8$, а также явно кислые свойства объясняются по всей вероятности присутствием в пектиновой кислоте $COOH$ -группы.

Недавно был сделан большой вклад в химию пектиновых веществ благодаря работам Фелленберга⁷ и Эрлиха.⁸ Присутствие в пектиновых кислотах легко отщепляемых щелочью метильных групп, которые содержатся в виде метиловых эфиров, а также образование при гидролизе повидимому

¹ Ср. С. Scheibler, B. 1, 59, 108 (1867); 6, 612 (1873).

² Ср. также S. Zeisel и A. V. Korschegg в книге Wiesner т. I, стр. 67; O. Sullivan, Soc. 59, 1029 (1891); R. Hauers и B. Tollens, B. 36, 3321 (1903); K. H. Biddener и B. Tollens, B. 43, 1649 (1910); H. Kylin, H. 94 412 (1915); S. Odén, Internat. Ztschr. für phys. chem. Biologie 3, 83 (1917); S. B. Schryver и M. D. Haynes, Biochemical Journal 10, 539 (1916); ср. также стр. 45.

³ J. A. Widtsoe и B. Tollens, B. 33, 132 (1900); R. Hauers и B. Tollens, B. 36, 3306 (1903). S. Zeisel полагал, что на основании положительной нафторезорциновой реакции он получил подтверждение существования среди продуктов гидролиза глюкуроновой или другой подобной кислоты; ср. далее также A. Wilhelmj, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerind. 59, 895 и след. (1909).

⁴ Ср. также Tollens, стр. 494.

⁵ R. W. Tromp de Haas и B. Tollens, A. 286, 282 (1895).

⁶ B. Tollens, A. 286, 293 (1895).

⁷ Th. v. Fellenberg, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, опубликовано Швейцарским ведомством здравоохранения 5, 172, 225, 256 (1914); 6, 1 1915; 7, 42 (1916); 8, 1 (1917); Bio. 85, 45, 118 (1918).

⁸ F. Ehrlich, Ch. Z. 41, 197 (1917); H. Gaertner, Diss. T. H. Breslau 1919; F. Ehrlich, Ber. d. Faserstoff-Analysen-Kommission d. Ver. d. Zellstoff und Papierchemiker, Berlin, 1920, стр. 88; C. Neuberg, Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 67, 463 (1917); F. Ehrlich, там же 69, 233 (1919); Dtsch. Zuckerind. 49, 1046 (1924); 1924 II, 2797; F. Ehrlich и R. v. Sommerfeld, Bio. 168, 263 (1925); F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 13 (1926).

всех препаратов, называемых пектиновыми кислотами, галактуроновой кислоты наряду с галактозой и другими монозами окончательно подтвердили старое спорное представление о кислом характере этих веществ. Наблюдения Фелленберга и Эрлиха подчеркивают сильнее, чем все предыдущие, особый характер этих соединений. Будущее покажет, какие еще растительные препараты смогут быть включены в класс пектиновых кислот.

Нахождение, получение и свойства

Пектиновые кислоты распространены чрезвычайно широко. Они встречаются почти во всех частях растений, особенно в свежих, зеленых. Они очевидно участвуют в построении растительных клеточных мембран; по мнению старых физиологов (очень спорному),¹ они повидимому в особенности участвуют в построении так называемых средних пластинок клеточных стенок, при чем они, по мнению Пайена,² имеют особое значение, играя роль скрепляющего вещества. Особенно большое количество пектиновых кислот встречается в мясистых плодах и корнях. Они впервые были открыты физиологами и химиками в отжимных соках, из которых они осаждаются спиртом в виде желе или слизи. Впрочем, на основании более новых исследований следует предположить, что большая часть пектиновых кислот содержится не в отжимном соке, а находится в нерастворимом состоянии в клеточных стенках.³

Далее следует обратить внимание на нахождение пектиновых кислот в древесине,⁴ волокнах (особенно во льне и конопле),⁵ в бурых водорослях и т. п. В результате более новых работ здесь также были найдены среди продуктов гидролиза альдегидокислоты;⁶ поэтому с большой уверенностью можно сказать, что здесь присутствуют настоящие пектиновые кислоты.⁷

Большие количества пектиновых кислот содержатся также в выделениях из тканей, искусственно или иным способом поврежденных (т. наз. патологические камеди).⁸

Смотря по нахождению, в нерастворимом состоянии—в клеточных мембранах, в растворенном—в плодовых и корневых соках, или в патологических выделениях, пектиновые кислоты получают при помощи щелочной, нейтральной или кислой экстракции или диализа в присутствии кислоты с последующим осаждением экстракта или жидкости, полученной при диализе спиртом⁹ (в случае необходимости—после предварительного подкисления).¹⁰

¹ Литературу см. у Czapek, т. I, стр. 666, 670 (1913); ср. также интересное исследование G. J. Ritter, *Ind. Eng.* 17, 1194 (1925).

² A. Payen, *C. r.* 43, 769 (1856); ср. также E. Rosenberg, *Über die Pektinmetamorphose* Diss. Bern, 1908.

³ F. Ehrlich, *Ch. Z.* 41, 197 (1917).

⁴ Th. v. Fellenberg, *Bio.* 85, 82 и след. (1918).

⁵ Friebes и Winogradski, *C. r.* 121, 742 (1895); I. Behrens, *Zentralbl. f. Bakt.* II, 4, 514 (1898); II, 8, 114 (1902); K. Störmer, *Zentralbl. f. Bakt.* II, 13, 35 (1904); *C.* 1905 I, 41; M. W. Beijerinck и A. van Delden, *C.* 1905 II, 843; E. Correns, *Faserforschung* I, 229 (1921).

⁶ C. G. Schwalbe и G. A. Feldtmann, 58, 1534 (1925); E. Schmidt, W. Haug и L. Sperling, *B.* 3, 58, 1394 (1925); E. Correns, *Faserforschung* I, 229 (1921); F. Ehrlich и Fr. Schubert, *Bio.* 169, 21 (1926); E. Schmidt и F. Vöcke, 51, 1585 (1926); E. Schmidt, K. Meinel и E. Zintl, *B.* 60, 503, (1927).

⁷ Ср. также у E. Schmidt, *N.* 14, 1282 (1926).

⁸ Ср. I. Moeller, *S. Wien.* 72 (1875); S. Tschirch, *Handbuch der Pharmakognosie*, т. II, стр. 909 и след. (1911); о возникновении и появлении патологических камедей в растениях ср. у J. v. Wiesner и S. Ziesel в книге Wiesner т. II, стр. 81 и 87 и след. В качестве прекрасной монографии по растительным камедям мы рекомендуем далее J. v. Wiesner, *Die technisch verwendeten Gummierarten, Harze und Balsame*, Erlangen, 1869.

⁹ Ср. C. Neubauer, *J. pr.* 62, 193, (1854); Löwenthal, *J.* 586, 1853; C. Schmidt *A.*, 51, 33, (1844).

¹⁰ Попытки количественного отделения и определения пектинов описаны у H. Carré и D. Haupes, *Biochemical Journ.* 16, 60, (1922); Th. v. Fellenberg, *Bio.* 85, 60 (1917); D. R. Nanji и A. G. Normann, *J. Ind.* 45, 337 (1926); ср. также H. Lüers и K. Lochmüller, *Koll. Z.*, 42, 154 (1927) и монографию R. Sucharipa, *Die Pektinstoffe* (1925).

Уже раньше¹ высказывались сомнения, идентичны ли препараты, изолированные этими способами, с веществами в самом растении. Сомнения эти полностью подтверждаются в настоящее время. На основании новых работ оказалось, что исходные вещества в растении являются очень неустойчивыми, они расщепляются гидролитически даже под влиянием мягко действующих агентов, например, разбавленных щелочей.

Поэтому, если требуется, в целях дальнейшего более подробного изучения, получать пектиновые препараты в возможно нетронutom состоянии, мы считаем полезным экстрагировать по возможности мягко, т. е. при помощи теплой воды.² По Эрлиху,³ поступают следующим образом для получения свекловичного пектина из сухих свекловичных стружек. Предварительно выщелачивают остатки сахарозы теплою водою при 55—60°, при чем пектиновые вещества еще не переходят в раствор. После 4-кратной обработки 500 г воздушно-сухих стружек в течение 1—2 часов каждый раз 8-ю л воды, исчезает характерная для сахара α -нафтоловая реакция. Затем извлекают при 100° также в течение 1—2 часов, применяя каждый раз по 8 л воды. После 8 экстракций можно считать главную массу пектина извлеченной. Для его выделения соединенные растворы фильтруют через полотно для удаления загрязнений и затем упаривают на водяной бане. Таким образом получается около 195 г неочищенного пектина в виде желтой или коричневой листовидной массы. Этой обработкой стружки еще не исчерпаны; можно извлечь еще некоторое количество, если после экстракции при 100° продолжить извлечение при 1—2 атм. давления (121°). Но при этих условиях начинает уже разрушаться извлеченный пектин, поэтому в целях получения по возможности нетронutom препарата пектина лучше отказаться от полного извлечения его из свеклы. Включая труднее извлекаемую часть, выход извлеченных пектиновых веществ повышается до 50% от веса безводной мякоти свеклы.

Эрлих и Шуберт⁴ приводят следующий рецепт получения пектина льна.

В этом случае, так же как и в предыдущем, необходимо предварительно извлечь растворимые в воде вещества льняных стеблей, при 50°—60° с целью получения препарата, не содержащего сахаристых веществ. 100 г стеблей, соответствующим образом согнутых и спрессованных, обрабатывают сперва в 5-литровом эмалированном горшке 4—5 раз двумя литрами дест. воды при 55°—60°, каждый раз в течение часа. По окончании каждого извлечения экстракционная вода сливается, и лен сильно отжимается в ручном прессе. Если в воде нет больше сахаристых веществ, открываемых α -нафтоловой реакцией, температуру повышают до 100° и продолжают извлечение; извлечение повторяется 10—12 раз. После процеживания и упаривания желтых растворов на водяной бане пектин льна получается в форме светлокориичневых листочков. Из 1 кг льняной соломы получается 60—70 г пектинового препарата. В этом случае из волокна также не извлечен весь пектин; при варке под давлением (1—2 атм.) можно получить дополнительно значительные количества пектина, правда, значительно разрушенного. В общем можно получить пектина до 16% от веса воздушно-сухой льняной соломы.

Согласно подробным исследованиям Эрлиха полученные препараты неоднородны. Они содержат несколько комплексов, разделяемых по своей растворимости (см. стр. 47). Кроме этой основной неоднородности оказалось еще, на основании работ Фелленберга, что полученные препараты легко изменяются под действием кислот и щелочей. По этой причине все многочисленные препараты, описанные в более старой литературе, не могут претендовать ни на однородность, ни на идентичность с первоначальным пектином клеточной стенки.

Впрочем, смешанный характер пектиновых препаратов не ускользнул также и от более старых исследователей.⁵ Очень часто сильные колебания

¹ A. Béchamp, Bl. [3], 7, 587 (1892); ср. описание у R. W. Bauer, J. pr. [2], 30, 367 (1884).

² E. Bourquelot и H. Hérissey, Journ. Pharm. Chem. [6], 7, 473 (1898); С. II, 20, 1898; Journ. Pharm. Chem. 8, 145 (1898); С. II, 728, 1898.

³ F. Ehrlich и R. v. Sommerfeld, Bio. 168, 287 и след. (1926).

⁴ F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 33 (1926).

⁵ Ср. в особенности работы A. Herzfeld, Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind., 28, 295, 672 (1891) и дальнейшие сообщения до 1909 г.

угла вращения объясняли именно этой причиной.¹ Но попытки разделения никогда не приводили к действительно однородным препаратам, и истинные причины неравномерности оставались невыясненными до работ Фелленберга и Эрлиха.

Мы приходим поэтому к выводу, что пектиновые препараты, описанные раньше, имеют сейчас лишь историческое значение. Произведенные же с ними опыты гидролиза не потеряли своего значения для характеристики изучаемых веществ. Более того, на этих данных основываются успехи и более новых исследований. Поэтому при обсуждении результатов гидролиза необходимо принять во внимание и более старые работы.

Гидролиз пектиновых препаратов остался и по сей день путеводителем в этой трудно доступной области. Коллоидальные свойства препаратов, невозможность проверить их однородность по точке плавления, форме кристаллов и т. д. сделали недоступным более близкое знакомство с ними.²

Гидролитическое расщепление

Среди существенных продуктов гидролиза полученных до сих пор препаратов пектиновых кислот содержатся почти всегда: d-арабиноза, d-галактоза, d-галактуроновая кислота, метиловый спирт и уксусная кислота; в исключительных случаях находятся также другие сахаристые³ вещества.

В главе об арабанах было указано, что образование арабинозы из экстрактов клеточных покровов отнюдь не является доказательством существования химически однородного и самостоятельного арабана; для разрешения вопроса первоначальные препараты должны быть подвергнуты гораздо более глубокому изучению, чем это делалось до сих пор. Так как современное развитие химии пектиновых кислот особенно подчеркивает, что в состав пектиновых кислот всегда входит арабиноза, то вопрос об исходном веществе клеточных покровов, дающем арабинозу, становится весьма проблематичным. Дальнейшее разделение и получение чистых препаратов пектиновых кислот, слизей и камедей покажет, существуют ли вообще независимые арабаны, как это до сих пор предполагалось по аналогии с ксиланами (по этой причине мы не решились пропустить особую главу об „арабанах“).

Опыты Килиани⁴ с так называемой „арабиновой кислотой“ (гумми-арабик различного происхождения) подтвердили образование галактозы из пектиновых кислот. Это является дополнением к важным работам Шейблера об образовании арабинозы из тех же веществ (ср. стр. 34). В дальнейшем встретились с галактозой при гидролизе препаратов пектиновых кислот самого различного происхождения; галактоза идентифицировалась как таковая, или в форме кристаллических производных, или же об ее присутствии заключали по образованию слизиной кислоты.⁵ Пока еще нельзя решить, является ли появление галактозы признаком существования одних и тех же исходных веществ. Только дальнейшие работы помогут выяснить это. Все же мы дадим сперва обзор более старых работ и затем уже перейдем к более новым, обещающим дать полное разъяснение всей области пектиновых кислот.

¹ Ср. A. Wohl и K. v. Niessen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind., 26, 655, 924 (1889); A. Herzfeld, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind., 41, 667 (1904); A. Ullik, Oester-ungar. Z. f. Zuckerind., 23, 272 (1885); H. Kiliani, B., 15, 35/36 (1882).

² Надо надеяться, что успехи, достигнутые в этом отношении за последние годы в области целлюлозы, в этом случае также приведут к новым попыткам.

³ К их числу повидимому присоединяется еще d-глюкуроновая кислота. Ср. стр. 42 примечание 6, стр. 51 и 52.

⁴ H. Kiliani, B., 13, 2304 (1880); 15, 34 (1882); ср. также P. Claesson, B., 14, 1270 (1881), и C. Scheibler, B., 17, 1729 (1884).

⁵ Ср. напр. B. A. Herzfeld, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind., 27, 680, 771 (1890); 28, 295, 667 (1891).

А. Мунц¹ получил галактозу при гидролизе препаратов пектиновых кислот, полученных им из семян мотыльковых, особенно из люцерны. Бауер² выделил галактозу из продуктов гидролиза агар-агара и решил, что исходное вещество, содержащееся в агар-агаре, родственно подобному же веществу в препарате Мунца. Килиани³ получил из вишневого клея арабинозу. Мунц⁴—галактозу. Мунц указывает, что открыл галактозу еще во многих других продажных камедях, а также во многих растительных слизях и студнях. Хотя он высказал это лишь в общей форме, но в дальнейшем его заявление нередко подтверждалось. Так, например, хотя сначала обращали внимание лишь на образование галактозы, но позднейшие работы Толленса и его сотрудников⁵ обнаружили также широкое распространение растительных слизей и камедей, дающих при гидролизе арабинозу. Наряду с галактозой почти всегда содержалась в больших количествах арабиноза, ксилоза же встречалась редко.⁶ Были изучены камеди: ла-плата, мирра, трагант,⁷ чугуал,⁸ морские водоросли, исландский мох и др. Кроме того было изучено большое число пектиновых кислот из фруктовых соков, как, напр.—яблочный пектин, вишневый пектин, грушевый пектин, барбарисовый пектин, пектин из смородины и друг. Все они были получены по старому рецепту Браконино, т. е. осаждением при помощи спирта из осветленных отжимных соков, полученных из неочищенных или же отваренных в воде плодов.

В вышеприведенных случаях все же образование галактозы часто было сомнительным в виду того, что присутствие ее было доказано лишь непрямым путем—окислением в слизевую кислоту; но работы Эрлиха⁹ окончательно подтвердили ее важную роль при построении пектиновых кислот. Этот исследователь гидролизировал препараты пектиновых кислот, полученные им главным образом не из плодовых соков, а из растительных тканей, из кожи плодов и многих других растительных материалов, и всегда получал наряду с арабинозой также и галактозу в больших количествах. Эрлих считает источником галактозы мякоть сахарной и кормовой свеклы, а также пектиновые препараты из апельсинов, абрикосов, земляники, вишен, смородины, яблок, груш, тыквы, соломы, салата, далее—из траганта, вишневого клея, гуммиарабика, слизи исландского мха, наконец—пектиновые препараты из льняной солсы.¹⁰

Одновременно Эрлих находил в качестве существенного продукта расщепления также арабинозу. Таким образом можно, суммируя, сказать, что галактоза и арабиноза являются важными продуктами гидролиза всех препаратов, называемых пектиновыми кислотами.

Среди других сахаристых веществ, образующихся при расщеплении, Эрлих и Шуберт¹¹ нашли в пектиновых препаратах из льняной соломы—l-ксилозу, которую до них никто не наблюдал в пектиновых веществах. Кроме того, по их мнению, вероятно присутствие d-фруктозы.¹² Содержатся ли в пектиновых препаратах также метилпентозы, как это предполагает Феллен-

¹ A. Muntz, С. г. 94, 453 (1882).

² R. W. Bauer, J. pr. [2] 30, 374 и след. (1884); ср. также J. König и J. Bettels, С. 1905, II, 1906.

³ H. Killian, В. 19, 3030 (1886).

⁴ A. Muntz, С. г. 102, 624 (1886). Он ошибочно называет галактозу арабинозой, ср. по этому поводу Killian, В. 19, 3030, прим. 2 (1886); ср. также A. ch. [2], 49, 248, 274 (1832).

⁵ J. Haudiecke, R. W. Bauer и B. Tollens, A. 238, 302 (1887); J. A. Widtsoe и B. Tollens, В. 33, 142 (1900); R. Haeuers и B. Tollens, В. 36, 3310, (1903); A. Mäther и B. Tollens, В. 37, 299 и след. (1904); A. Ulander и B. Tollens, В. 39, 401 (1906); ср. далее Köhler, Neue Z. f. Rubenzuckerind. 24, 29 (1889).

⁶ R. W. Tromp de Haas и B. Tollens, A. 286, 289 (1895).

⁷ Ср. также A. Hilger и W. E. Dreyfus, В. 33, 1182 (1900).

⁸ E. Winterstein, В. 31, 1571 (1898).

⁹ F. Ehrlich, Ch. Z. 41, 197 (1917).

¹⁰ F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 160, 19 (1926).

¹¹ F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 160, 20, 27 (1926).

¹² L. c., стр. 19.

берг,¹ является после работ Эрлиха и его сотрудников² сомнительным, по крайней мере для препаратов, изученных до сих пор. Все же, судя по всему развитию химии пектиновых веществ, можно предположить, что метилпентозы, как, например, рамноза и фукоза, участвуют в построении пектиновых кислот некоторых растений, напр., морских водорослей и траганта, (ср. стр. 37).

На ряду с сахаристыми веществами в 1914 г. был обнаружен в качестве весьма важного продукта гидролиза также метиловый спирт, благодаря обстоятельным работам Фелленберга.

Толчком для исследования послужил вопрос об исходном веществе метилового спирта, который встречается в спирте, полученном брожением виноградных выжимок.³ В связи с высоким содержанием пектиновых кислот в виноградных выжимках было предположено, что именно они являются источником метилового спирта.⁴ Фелленберг исследовал пектиновые вещества (трагант и другие камеди) с точки зрения образования метилового спирта и получил значительные количества его при омылении разведенной серной кислотой. Затем Фелленберг изучил пектиновые препараты, полученные из растений в особо мягких условиях. При этом он воспользовался наблюдением Буркело и Херисея,⁵ что пектиновые препараты могут быть выделены из растений даже горячей водой. Из таких препаратов Фелленберг получил после омыления до 10% метилового спирта. Метиловый спирт связан в этих препаратах так слабо, что отщепляется даже при действии холодных щелочей количественно в течение нескольких минут. Омыление вызывает также и разведенные кислоты, но лишь после длительного кипячения.

После отщепления метилового спирта первоначально нейтральный продукт становится кислым. Поэтому Фелленберг предполагает, что пектиновые кислоты содержатся в растительных тканях в виде нейтральных метиловых эфиров (пектинов), которые лишь после омыления превращаются в свободные пектиновые кислоты.

Пектин (пектиновокислый метиловый эфир) = пектиновой кислоте + метиловый спирт.

Это открытие сделало чрезвычайно вероятным давно уже предполагаемое присутствие карбоксильной группы в пектиновых кислотах.⁶ Окончательное подтверждение привел затем Эрлих, который доказал, что в пектиновых кислотах содержатся комплексы галактуроновой кислоты, которые при полном гидролизе дают галактуроновую кислоту.

Присутствие галактуроновой кислоты подтвердилось одновременно с вышеописанным окончательным установлением присутствия галактозы в продуктах гидролиза. Уже раньше ряд исследователей, напр., Шейблер,⁷ Хауерс, Толленс⁸ и др. заметили, что при гидролизе свекловичных стружек или препаратов, полученных из них (мета-пектиновые кислоты, арабиновая кислота), появляются на ряду с сахаристыми веществами и кислые вещества, особенно одна кислота, которая по данным Бедденера и Толленса⁹ идентична с арабановой кислотой.

¹ Th. v. Fellenberg, Bio. 85, 133, 140 (1918).

² F. Ehrlich и R. V. Sommerfeld, Bio. 163, 281/282 (1926); F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 27/28 (1926).

³ J. Wolff, C. r. 131 1323 (1900).

⁴ Th. v. Fellenberg, Mitt. a. d. Gebiete d. Lebensmittelunters. und Hygiene, опубликовано Швейцарским ведомством здравоохранения, 5, 172 (1914); 5, 256 (1914); ср. также 7, 42 (1916); C. 1914, II, 501, 502; C. 1914, II, 943; C. 1916, I, 530, 531. Bio. 85, 45 (1918).

⁵ Em. Bourquelot и H. Hérisey, Journ. Pharm. Chim. (6) 7, 473. (1898); C. 1898, II, 20.

⁶ Ср., напр. В. А. Wilhelmj, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 59, 895 (1909); C. 1909 II, 1667.

⁷ C. Scheibler, B. 6, 612 (1873).

⁸ R. Hauers и В. Tollens, B. 36, 3321 (1903).

⁹ К. Н. Voeddener и В. Tollens, B. 43, 1649 (1910).

Эрлиху и его сотрудникам¹ удалось из пектиновых препаратов, полученных вышеописанным образом из мякоти свеклы и льняной соломы, выделить, пользуясь нерастворимостью в 70% спирте, однородную компоненту, которая при гидролизе разведенной соляной кислотой давала в качестве важнейшего продукта d-галактуроновую кислоту, которая была получена при этом в кристаллическом виде.

В новейшее время был найден еще один кислый продукт гидролиза, кроме d-галактуроновой кислоты, а именно—уксусная кислота.² Эрлих и его сотрудники нашли уксусную кислоту в качестве продукта гидролиза кислой компоненты после обработки баритовой водой; повидимому уксусная кислота находится в кислой компоненте в виде ацетильных групп. Она содержится в некоторых препаратах (свекловичный и льняной пектин) в количестве до 12%; очевидно содержание ее колеблется в зависимости от происхождения³ и возможно также в зависимости от предварительной обработки пектиновых препаратов, при которой уксусная кислота отщепляется более или менее легко.

Вопросы строения

Вышеописанные опыты гидролиза дают важные результаты для разрешения двух основных вопросов строения пектиновых веществ. Первый вопрос касается возможных химических изменений пектиновых веществ в процессе извлечения их из тканей клеточной стенки; полученные препараты могут оказаться уже измененными частями клеточной стенки. Второй вопрос касается того, как соединены различные продукты гидролиза в экстрагированных препаратах.

Разрешению второго вопроса может помочь предложенный Эрлихом и его сотрудниками способ отделения и разделения первично получаемых водных экстрактов. Как уже было указано выше, препараты, полученные экстрагированием, неоднородны. Они разделяются довольно легко и очевидно одинаковым образом для всех препаратов, полученных аналогичным способом из различнейших источников, при чем получают всегда две компоненты. Одна из них растворима в 70% спирте, вторая—не растворима.

Растворимое в спирте соединение, полученное из препаратов из мякоти свеклы, имеет состав и свойства арабана. При гидролизе разведенными кислотами соединение это дает до 90% l-арабинозы. Но все же и это соединение неоднородно. Судя по сильному колебанию вращательной способности ($[\alpha]_D = -60^\circ$ до -173°), мы имеем дело со смесью различных ангидридов арабинозы, к которым еще примешаны различные продукты гидролитического расщепления; продукты эти отделяются лишь с трудом.⁴

Эрлих и Зоммерфельд предполагают, что эти арабановые препараты соответствуют описанным раньше извлеченным из свеклы соединениям—„метактектиновой кислоте“ Фреми и „арабиновой кислоте“ Шейблера (ср. стр. 35). К этим последним повидимому примешаны еще составные части и продукты разложения кислой компоненты (ср. ниже).

Растворимое в спирте соединение из льняной соломы имеет по Эрлиху и Шуберту⁵ еще более сложный состав. Значения угла вра-

¹ F. Ehrlich, Ch. Z. 41, 198 (1917); H. Gaertner, Diss. T.H. Breslau 1919; Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 69, 233 (1919); F. Ehrlich, т. 13, Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker 1920, стр. 88; Dtsch. Zuckerind. 49, 1046 (1924); C. 1924, II, 2797; F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, Bio. 168, 265 (1926); F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 24 (1926).

² K. Smolenski, Roezni Chemje 4, 72 (1924); C. 1924, II, 2140; F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, Bio. 168, 276 (1926); F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 23 (1926).

³ Cp. S. K. Nelson, Am. 48, 2945 (1926).

⁴ F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, Bio. 168, 270 (1926).

⁵ F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 18 (1926).

щения колеблются аналогично арабану из свекольных препаратов, $[\alpha]_D = -23^\circ$ до -144° . В то время как растворимые в спирте препараты из мякоти свеклы содержат лишь ангидриды, дающие l-арабинозу, при гидролизе препаратов из льняной соломы получают, кроме l-арабинозы, еще d-галактоза, d-фруктоза и повидимому l-ксилоза. Таким образом растворимая в спирте компонента льняного пектина содержит или соответствующие ангидриды этих моноз, или же их смешанные комплексы. Эрлих и Шуберт склоняются к мнению, что все 4 монозы входят в состав одного химического соединения, для которого они приводят, на основании приблизительных количественных определений, формулу $C_{27}H_{48}O_{23}$. Они называют вещество гексопентозаном и считают, что при гидролизе оно количественно распадается на 2 молекулы l-арабинозы, 1 мол. d-галактозы, 1 мол. d-фруктозы и 1 мол. l-ксилозы.

Нерастворимая в спирте компонента водного экстракта содержит, по Эрлиху и его сотрудникам, типичную составную часть пектиновых веществ. Это соединение также подробно описано лишь для свекольного и льняного пектина; но некоторые указания позволяют считать, что и в других пектиновых препаратах существуют те же соотношения. Таким образом возможно, что открытые Эрлихом факты типичны для всех пектиновых веществ. Нерастворимая в спирте компонента содержит характерные для пектиновых веществ кальций и магний,¹ а также открытые Фелленбергом метильные группы. Изученные препараты из льняного и свекольного пектина не идентичны, но построены повидимому аналогично. После определенных операций очистки можно получить из нерастворимой в спирте части препараты, которые Эрлих и сотрудники считают химическими индивидуумами и приводят для них следующие данные:

ТАБЛИЦА 2

Свойства нерастворимой в спирте компоненты пектина по Эрлиху

Нерастворимая в спирте компонента из	$[\alpha]_D$	OCH_3^2	Содерж. Mg + Ca	Уксусная кислота в беззольн. веществе ³
Мякоти свеклы	+130°	около 6%	5,7%	11—12%
Льняной соломы	+ 93°	3,6%	6,3%	8,6%

На основании этих свойств содержащиеся в препаратах вещества являются повидимому магний-кальциевыми солями кислых метиловых эфиров; Эрлих называет их собственно „пектиновыми кислотами“.³ Соли представляют из себя почти белые или чисто белые растворимые в воде порошки. Свободные кислоты обладают студенистыми свойствами фруктовых желе; они способны сильно набухать, но прибавлением спирта можно удалить поглощенную при набухании воду и получить их в виде мелкого бесцветного порошка. Гидролиз пектиновых кислот горячими разбавленными кислотами позволил Эрлиху и его сотрудникам еще дальше разделить вышеописанные продукты гидролиза и еще глубже проникнуть в вопросы строения.

При неполном гидролизе пектиновых кислот получают новые кислоты, которые являются димерными ангидридами d-галактуроновой кислоты.

¹ Шмидт и сотрудники пришли к заключению, что соединения, встречающиеся в древесине и аналогичные пектину, содержатся не в виде кальций-магниевых солей [В. 60, 517 (1927)].

² Эрлих и сотрудники предполагают, что содержание метоксильных и ацетильных групп понижается при обработке клеточных стенок в процессе экстрагирования и поэтому подвержено колебаниям.

³ Между Эрлихом и Фелленбергом существует противоречие: последний считает метиловый эфир нейтральным и предполагает, что солеобразующие свойства появляются лишь после отщепления метилового спирта.

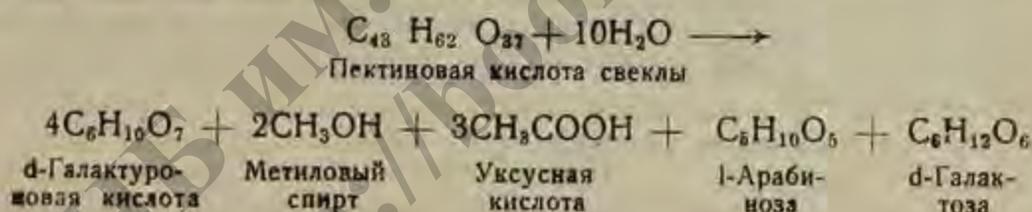
⁴ Ср. также E. K. Nelson, Am. 48, 2412 (1926); Wichmann и Charpoff, Journ. Assoc. official agricult. Chemists. 8, 129 (1924).

образовавшимися соединением 2 молекул d-галактуроновой кислоты с отщеплением 2 молекул воды за счет альдегидных групп (карбоксильные группы остаются нетронутыми). Эрлих назвал эти ангидриды дигалактуроновыми кислотами; при дальнейшем гидролизе разведенными кислотами они распадаются нацело на d-галактуроновую кислоту.¹ Из пектиновой кислоты свеклы получены две различные, очевидно изомерные, дигалактуроновые кислоты, названные дигалактуроновыми кислотами а и б; из пектиновой кислоты льна получена лишь одна дигалактуроновая кислота, идентичная с дигалактуроновой кислотой б-свекловичной пектиновой кислоты. Дигалактуроновые кислоты обладают столь большой способностью к образованию слизей и желе, что Эрлих принимает их за слизиобразующую группу пектина. Особенно интересно, что ангидриды эти обладают очень сильной вращательной способностью, по которой их легко идентифицировать; дигалактуроновая кислота б из свекловичной или льняной пектиновой кислоты имеет удельное вращение, $[\alpha]_D$ около $+240^\circ$.

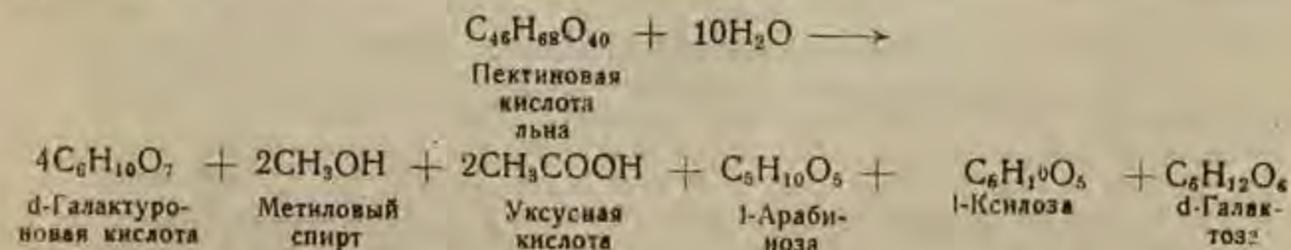
Кроме этих кислых продуктов гидролиза из пектиновой кислоты свеклы были получены l-арабиноза и d-галактоза, из пектиновой кислоты льна— l-арабиноза, d-галактоза и l-ксилоза. Так как, по Эрлиху, пектиновые кислоты являются химически однородными веществами, то отсюда следует, что в кислой компоненте водного экстракта комплексы галактуроновой кислоты соединены каким-то образом химически с соответствующими монозами.

Таким образом пектиновая кислота из экстракта мякоти свеклы является химическим индивидуумом, построенным из дигалактуроновой кислоты, l-арабинозы и d-галактозы, пектиновая же кислота льна содержит еще l-ксилозу.

Приблизительное количественное исследование привело Эрлиха и Зоммерфельда² к выводу, что в пектиновой кислоте свеклы на 4 мол. галактуроновой кислоты приходится: 1 мол. арабинозы, 1 мол. галактозы, 2 мол. метилового спирта и 3 мол. уксусной кислоты. Таким образом для пектиновой кислоты свеклы получается суммарная формула $C_{48}H_{62}O_{37}$; полный гидролиз должен протекать по следующему уравнению:



Аналогичное количественное определение привело Эрлиха и Шуберта³ к выводу, что в пектиновой кислоте льна на 4 мол. галактуроновой кислоты приходится по 1 мол. арабинозы, галактозы и ксилозы, а также по 2 мол. метилового спирта и уксусной кислоты. Поэтому пектиновая кислота льна имеет суммарную формулу $C_{46}H_{68}O_{40}$ и распадается при полном гидролизе по уравнению:

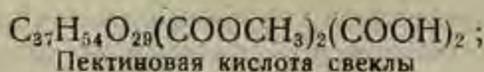


¹ F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 26 (1926) не дают ответа на вопрос, содержится ли в льняном пектине наряду с ангидридом галактуроновой кислоты также ангидрид глюкуроновой кислоты (см. стр. 50/53).

² Bio. 168, стр. 282/283 (1926).

³ Bio. 169, стр. 27/29 (1926).

Принимая во внимание, что обе пектиновые кислоты являются кислыми эфирами и из 4 карбоксильных групп, принадлежащих 4 молекулам галактуроновой кислоты, 2 соединены в виде эфира с метиловым спиртом, 2 другие же были первоначально нейтрализованы кальцием и магнием и в свободных кислотах не заняты, Эрлих и его сотрудники следующим образом раскрывают суммарные формулы пектиновых кислот:



Эрлих проверил свои формулы определением молекулярного веса, элементарным анализом и точным подсчетом соотношений выходов различных продуктов гидролиза. Пектиновая кислота свеклы может быть названа, по Эрлиху, триацетил-арабо-галакто-диметокси-тетра-галактуроновой кислотой, пектиновая кислота льна — диацетил-арабо-ксило-галакто-диметокси-тетра-галактуроновой кислотой.

Что касается растворимой в спирте части водного экстракта, Эрлих и его сотрудники склоняются к мысли, что в клеточной стенке эта часть химически соединена с вышеописанной кислой частью и образует протопектин, который гидролитически распадается при обработке горячей водой на растворимые и нерастворимые в спирте комплексы. Смесь обеих компонент, содержащаяся в водном экстракте, названа Эрлихом „гидропектином“.

Здесь мы находим ответ на вопрос, поставленный вначале (выделяем ли мы пектиновые препараты из клеточных стенок только в химически измененном виде). В подтверждение своего мнения Эрлих¹ указывает, что растворимые и нерастворимые в спирте компоненты „при различных условиях извлечения всегда содержатся в одних и тех же количественных соотношениях“ и что растворимая в спирте компонента становится растворимой только после обработки горячей водой, что может быть объяснено только предшествующим гидролизом.

Пектин свеклы

нерастворим в холодной воде, горячей водой расщепляется и растворяется в виде гидропектина в 70%-спирте

Растворим
Арабан (левовращающий), нагретый
с кислотами

↓
1-Арабиноза

Нерастворима
Кальций-магниевая соль пектиновой
кислоты (правовращающая); с соляной
кислотой и спиртом

↓

Пектиновая кислота ($C_{48}H_{62}O_{87} + 10H_2O$)

Частичный гидролиз

↓
Дигалактуроновые кислоты а и б
 $C_{10}H_{14}O_8(COOH)_2$

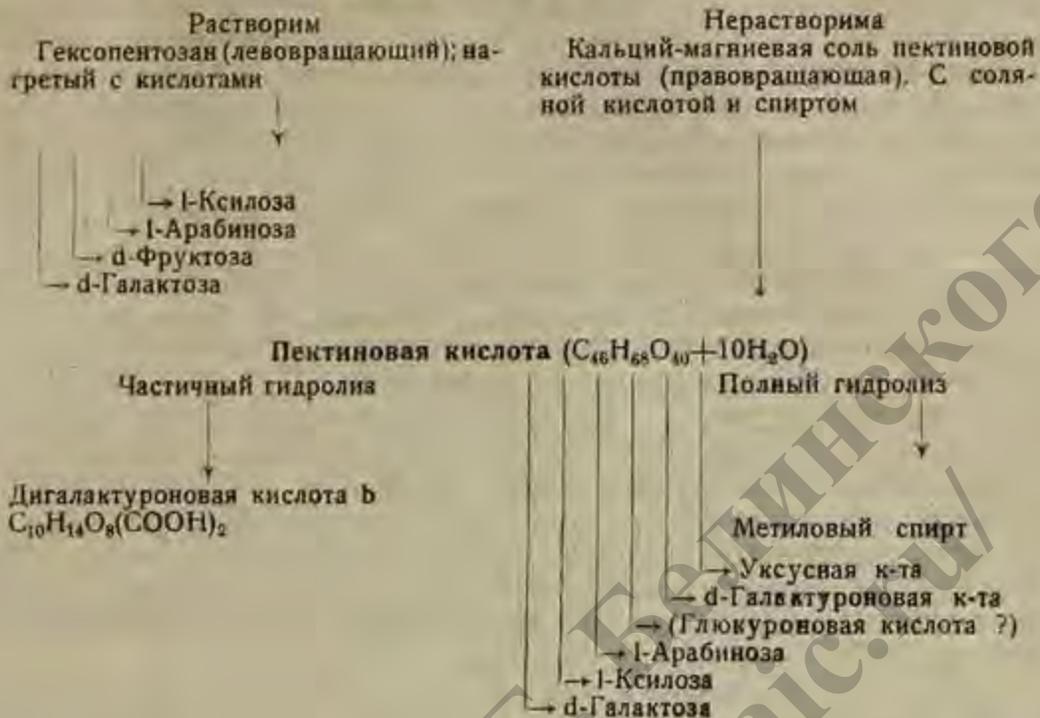
Полный гидролиз

↓
→ Метиловый спирт
→ Уксусная к-та
→ d-Галактуроновая кислота
→ 1-Арабиноза
→ d-Галактоза

¹ D. R. Nanji, F. J. Raouf и A. R. Ling также предполагают, что в пектине содержится химическое соединение галактуроновой кислоты с молекулами арабана, J. Ind. 44, 253 (1925).

Пектин льна

нерастворим в холодной воде, горячей водой расщепляется и растворяется в виде гидропектина; в 70%-спирте



Хотя мы до сих пор и не присоединяемся к этому мнению и доказательствам по причинам, которые будут выяснены при обсуждении аналогичного вопроса о связи целлюлозы с лигнином в клеточной стенке (см. стр. 27), но все же приводим здесь гипотезу Эрлиха и схемы построения пектина свеклы и льна, которые очень наглядно показывают все реакции расщепления.

Если подтвердится гипотеза Эрлиха, по которой в клеточной стенке химически соединены в один протопектин растворимые в спирте пентозаны—арабан и ксилан, гексозаны—галактан и фруктозан с комплексом пектиновой кислоты, то становится весьма сомнительным, возможно ли вообще самостоятельное существование этих углеводов в клеточной стенке без одновременного присутствия пектиновой кислоты. Этот вопрос лишь тогда сможет быть разрешен, когда очень большое число растительных материалов будет изучено столь же подробно, как мякоть свеклы и льняная солома. Как уже было указано, это может иметь большое значение при будущем изложении главы „о сопутствующих углеводах“; может оказаться возможным отнести хотя бы часть углеводов, входящих в эту главу, в новую более строго ограниченную главу „о пектиновых веществах“.

Основываясь на этом представлении, можно довольно хорошо объяснить некоторые наблюдения, сделанные в новейшее время другими исследователями при изучении кислых продуктов гидролиза древесины, зерновой соломы, конопли и других волокнистых и мембранных материалов.

Швальбе и Фельдтман¹ сделали наблюдение, что при расщеплении зерновой соломы, конопли и т. п. сульфитным способом на разложение материала клеточных стенок расходуется несоразмерно много извести; они предположили, что причиной этого является присутствие кислых составных частей в сопутствующих углеводах. При экстракции под давлением при $130^{\circ} - 135^{\circ}$ с $1/2\%$ раствором едкого натра им удалось выделить из беленой целлюлозы соломы кислые составные части, связанные со щелочью; из экстракта они

¹ C. G. Schwalbe и G. A. Feldtman, В. 58. 1536 (1925); M. H. O'Dwyer, Biochem. Journ. 20, 656 (1926).

получили после кислого гидролиза $1/2\%$ -ной серной кислотой d-глюкуроновую кислоту в виде хорошо кристаллизующейся соли цинхонина. Это важное открытие приводит к мысли, что в сопутствующих углеводах соломы имеются вещества, которые подобно пектиновой кислоте дают при гидролизе альдегидокислоту, но в данном случае не галактуроновую кислоту, а ее стереоизомер—глюкуроновую кислоту. Можно далее предположить по аналогии с исходными веществами, дающими галактуроновую кислоту,—что исходное вещество глюкуроновой кислоты связано в клеточных стенках с метиловым спиртом; возможно, именно здесь мы имеем источник тех довольно значительных количеств метилового спирта, которые образуются при кислотном и щелочном расщеплении древесины (ср. стр. 121).

Из опытов Шмидта с сотрудниками¹ также видно, что в исследованных ими материалах клеточных стенок, как, например: во льне, конопле, бурых водорослях и др., встречаются на ряду с углеводами значительные количества исходных веществ, образующих альдегидокислоты. Шмидту удалось доказать их присутствие при обработке волокон двуокисью хлора и сульфитом натрия (ср. стр. 159 и след.). Альдегидокислоты образуются, с одной стороны, из углеводных частей, остающихся после обработки нерастворимыми в смеси с целлюлозой, с другой стороны—из углеводных частей, переходящих в водный раствор вместе с продуктами разложения лигнина. Шмидт указывает, что углеводы, оставшиеся с целлюлозой, дают при гидролизе глюкуроновую кислоту², а перешедшие в раствор вместе с разрушенным лигнином—образуют при гидролизе галактуроновую кислоту.²

Если предположить вместе с Эрлихом, что образование галактуроновой кислоты при гидролизе препаратов клеточных стенок типично для присутствия пектиновых кислот, то и кислота, полученная при гидролизе конопли, также должна быть обязана своим происхождением присутствию пектиновой кислоты, содержание которой, как известно, весьма велико в этом волокне. Найденная же глюкуроновая кислота, повидимому, происходит от первичного вещества, аналогично выделению ее Швальбе из углеводов соломы.

В вышеприведенной схеме построения пектина льна Эрлих и Шуберт³ очевидно допускали возможность участия в построении пектиновой кислоты на ряду с комплексами галактуроновой кислоты также и комплексов глюкуроновой кислоты. Они подкрепляют эту возможность теоретическими рассуждениями о том, что l-арабиноза в арабине и в пектиновой кислоте свеклы образовалась в растительном организме, вероятно, путем отщепления углекислоты из галактуроновой кислоты; доказанное же в льняном пектине присутствие l-ксилозы объясняется, возможно, аналогичным образованием из глюкуроновой кислоты (ср. стр. 54). Поэтому в льняном пектине можно ожидать на ряду с галактуроновой кислотой также и глюкуроновую кислоту. После открытия глюкуроновой кислоты Шмидтом во льне и конопле, гипотеза Эрлиха становится еще более вероятной, также как и предположение, что присутствие глюкуроновой кислоты в конопле свидетельствует о существовании аналогичной пектиновой кислоты. Надо надеяться, что быстрое развитие химии пектиновых веществ на базе работ Эрлиха и Фелленберга скоро приведет к всеобщему подтверждению данных схем построения пектиновых кислот, так что можно предвидеть внесение значительной ясности в эту главу химии клеточной стенки.

Строение продуктов гидролиза

Как и во всех аналогичных случаях, при подробном выяснении всех вопросов, связанных со строением, наибольшее значение имеет строение продуктов гидролиза.

¹ E. Schmidt, W. Haag, S. Sperling, B. 58, 1394 (1925); E. Schmidt и F. Vocke, B. 59, 1585 (1926); E. Schmidt, K. Meinel. и E. Zintl, B. 60, 503 (1927).

² До сих пор очевидно доказана лишь косвенным путем.

³ F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 109, 26, 32 (1926).

Полученная из пектиновой кислоты и из галактана—галактоза является большей частью правовращающей d-галактозой, которая имеет в состоянии равновесия удельное вращение

$$[\alpha]^{20}_D = + 80,5^\circ$$

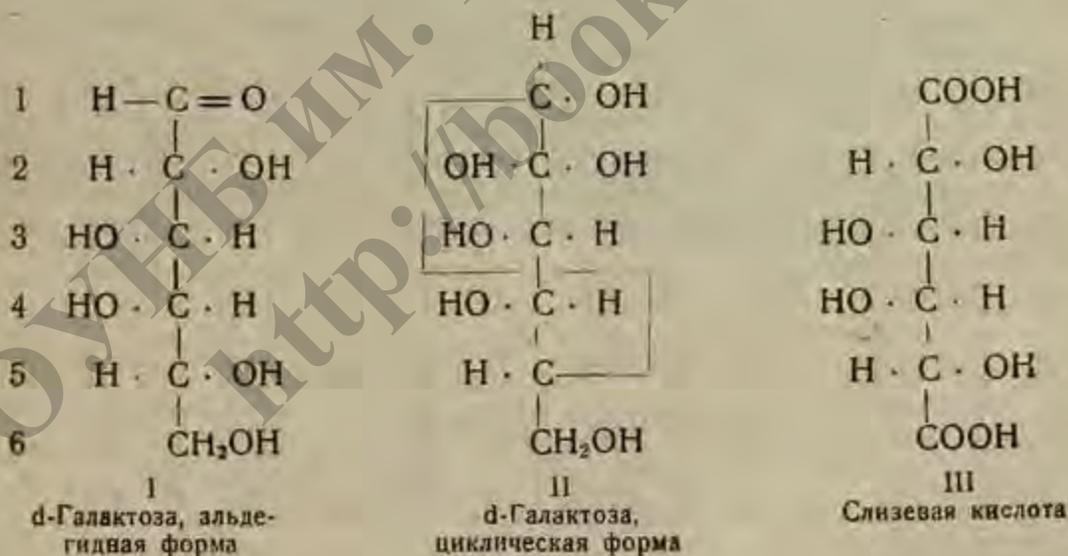
Оптически неактивная dl-галактоза была найдена в продуктах гидролиза различных препаратов, так, например, Винтерштейном²—в чагуал-гумми, Толленсом и Ошима³—в слизистых продуктах из японских морских водорослей, т. наз. нори.

Конфигурация d-галактозы (I) доказана Э. Фишером⁴ ее связью со слизистой кислотой (III), d-ликозой (V) и l-ксилозой (IV).

Кислородный мостик в десмотропной форме, согласно исследованиям Прайда,⁵ а также Хеурзса с сотрудниками, расположен по всей вероятности между C₁ и C₅ (II). Галактоза, точно так же как манноза (см. стр. 58), переходит при обработке разведенными кислотами в ω-оксиметилфурфурол⁶, который легко может быть обнаружен.

Большое значение для распознавания галактозы имеет легкое образование слизистой кислоты (ср. стр. 76) при окислении азотной кислотой или бромной водой. На основании образования слизистой кислоты из препаратов пектиновой кислоты⁷ при действии азотной кислоты часто судили о присутствии галактозных групп в этих препаратах. Но вывод не всегда правилен, так как галактуроновая кислота (VI) также переходит при окислении азотной кислотой в слизевую кислоту. Поэтому окисление азотной кислотой не позволяет различать между настоящим галактаном и пектиновой кислотой.

Галактуроновая кислота имеет конфигурацию VI, подтверждаемую ее свойствами в качестве альдегидокислоты, ее превращением в слизевую кислоту и ее синтезом из галактозы.⁸



¹ Ср. E. Parcus и B. Tollens, A. 257, 168 (1890).

² E. Winterstein, B. 31, 1571 (1898).

³ K. Oshima и B. Tollens, B. 34, 1422 (1901).

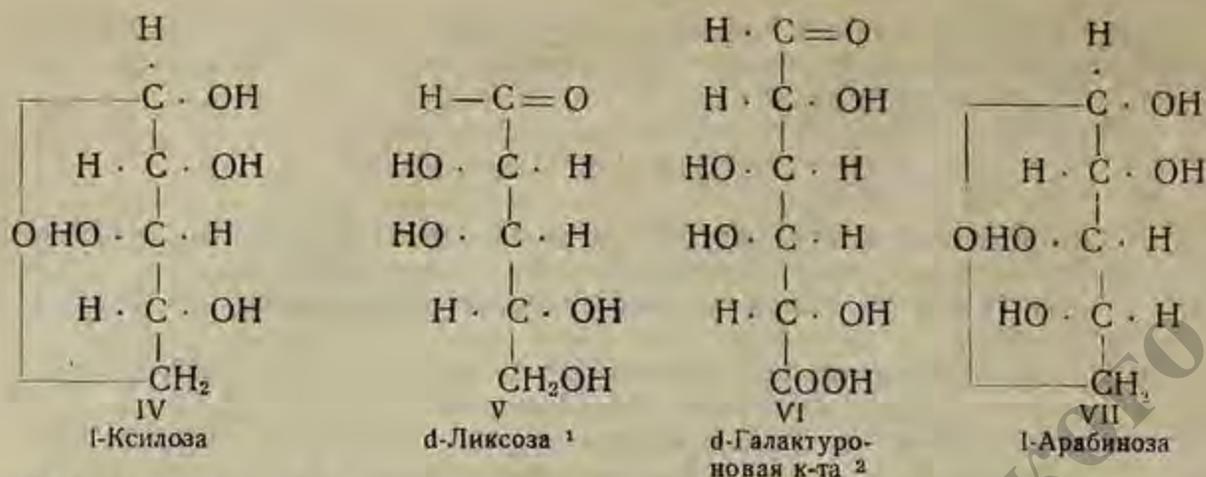
⁴ Подробнее см. у Meyer-Jacobson, т. I, ч. 2, стр. 955, 991.

⁵ J. Pryde, Soc. 123, 1808 (1923); ср. также W. N. Haworth, D. A. Ruell и G. C. Westgarth, Soc. 125, 2468 (1924).

⁶ W. A. van Ekenstein и J. J. Blanksmе, B. 43, 2355 (1910).

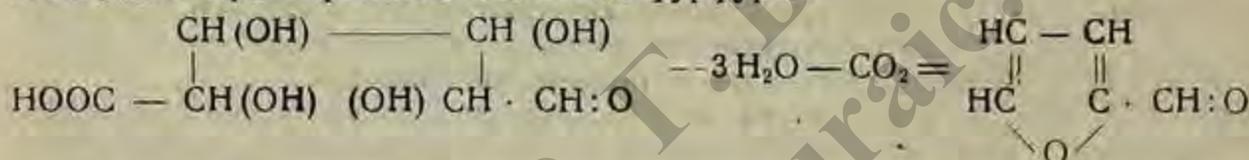
⁷ Слизевая кислота была открыта при окислении подобных препаратов (слизевых веществ), откуда и происходит ее название. Fourcroy A.ch. [1] 72 87, (1809).

⁸ O. Svanberg, Ark. Kemi, Miner. Geol. 9, 1 (1925); C. I, 2374 (1925); H. Ohlen G. Berend B. 58, 2585 (1925).



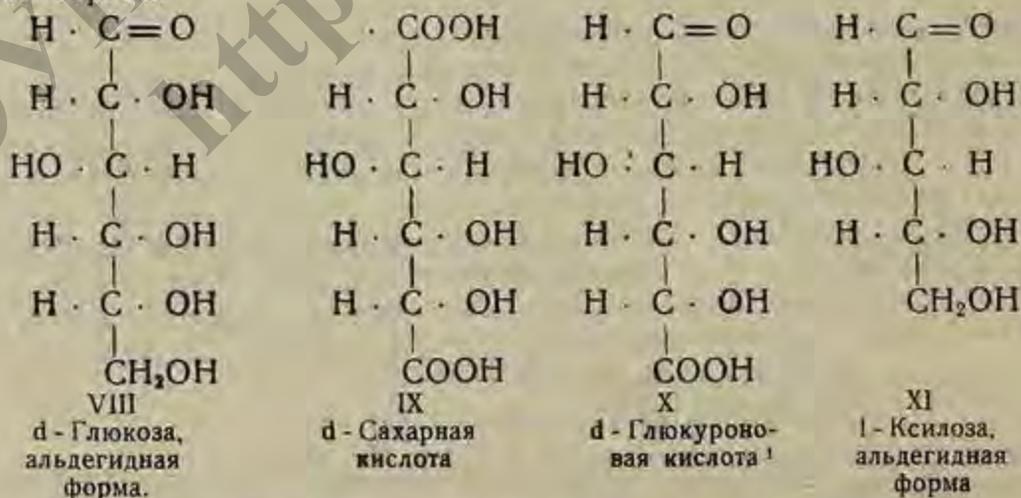
При отщеплении углекислоты из галактуроновой кислоты должна образоваться l-арабиноза (VII); это превращение еще не было реализовано, но мы приводим его в дополнение к тому, что было сказано на стр. 52.

Галактуроновая кислота имеет правое вращение и показывает мутаротацию; конечное значение $[\alpha]_D = +53,4^\circ$. Кислота была впервые получена в кристаллическом виде Эрлихом при выделении серной кислотой из бариевой соли; точка плавления ее 159° . Галактуроновая кислота, подобно пентозам, дает при обработке кислотами фурфурол:



Поэтому присутствие фурфурола отнюдь не характерно исключительно для пентоз (ср. стр. 78 и след.); при некоторых условиях это может привести к совершенно неправильным выводам. Неуверенность особенно велика в связи с широким распространением пектиновых кислот.

Строение d-глюкуроновой кислоты (X) выяснено по ее связи с глюкозой (VIII), из которой она может быть получена окислением,³ а также по ее превращению в сахарную кислоту⁴ (IX). По Залковскому и Нейбергу,⁵ d-глюкуроновая кислота переходит при действии гнилостных бактерий в l-ксилозу (XI), на что следует обратить особое внимание в связи со сказанным на стр. 52.



¹ Положение кислородного мостика циклической формы еще не выяснено.

² Повидимому, галактуроновая кислота также находится в циклоформе. Но положение кислородного мостика еще не выяснено.

³ Jolles, *Bio.* **34**, 242 (1911); *M.* **32**, 623 (1911); L. Spiegel, *B.* **15**, 1965 (1882).

⁴ E. Fischer и O. Piloty, *B.* **24**, 522. (1891).

⁵ E. Salkowski и C. Neuberg, *A.* **36**, 263 (1902).

d-Глюкуроновая кислота имеет правое вращение $[\alpha]_D = +19,2^\circ$. Кислота плавится при $175^\circ - 178^\circ$ ¹ и дает характерное p-бромфенил-гидразиновое соединение.²

Пока еще нельзя даже приблизительно указать на структурную связь галактозы и галактуроновой кислоты в молекуле пектиновой кислоты. Из работ Эрлиха вытекает, что галактуроновая кислота связана в молекуле пектиновой кислоты не карбоксильной группой, а при участии своей альдегидной группы,—по типу построения мицеллярных углеводов. Это видно уже из того, что пектиновые кислоты имеют более сильный кислый характер, чем мицеллярные углеводы (образование эфиров с метиловым спиртом, образование солей кальция и магния). Это же подтверждается отщепленными Эрлихом из молекулы пектиновой кислоты полигалактуроновыми кислотами, которые показывают кислые свойства, но в то же время, повидимому, имеют очень много общих свойств с мицеллярными углеводами. Возможно все же, что карбоксильные группы пектиновой кислоты принимают какое-то участие в ее соединении с комплексом клеточной стенки.³

6. Маннаны

Маннаны часто сопровождают целлюлозу и превращаются при гидролизе в маннозу. В результате работ последних лет мы знаем, что существуют препараты, которые при гидролизе разведенными кислотами расщепляются до маннозы и в то же время значительно отличаются друг от друга по своим важнейшим свойствам; эти препараты—маннаны из шишек салепа и из каменного ореха. Таким образом существуют химически различные маннаны.

Это открытие важно для химии углеводов; оно показывает еще раз, что и в этой группе мицеллярных углеводов нельзя судить об идентичности исходных веществ по идентичности моноз, получающихся при их гидролизе, даже в том случае, когда образуется только одна моноза, присутствие же других моноз исключено. В более старых работах об углеводах, сопутствующих целлюлозе, обращалось главное внимание на природу лежащих в их основе моноз. Пример маннанов показывает, что при современном изучении углеводов необходимо в большей степени обращать внимание на получение, очистку и описание свойств первичного вещества.

Систематические исследования Эрнста Шульца⁴ показали, что маннаны широко распространены в клеточных стенках растительных семян. Просматривая обширный список⁵ описанных в литературе препаратов, содержащих маннан, мы видим, что речь идет чаще всего о препаратах, которые при гидролизе дают, кроме маннозы, еще другие монозы, особенно галактозу и глюкозу; таким образом чаще всего речь идет, повидимому, о смешанных препаратах. Эти препараты не следовало бы называть маннанами; мы назовем их лучше препаратами, содержащими маннан. Они соответствуют, примерно, содержащим ксилан препаратам из древесной камеди или камедей, содержащих арабан. Из этих препаратов маннан сперва должен быть извлечен хотя бы в таком виде, чтобы при гидролизе не появлялись на ряду с маннозой никакие другие монозы, и не была бы доказана химическая связь с другим сахаристым веществом. Но для этого в большинстве случаев, описанных до сих пор, не хватает надежных способов разделения. По этой причине мы можем здесь обратить наше внимание лишь на те препараты, которые при гидролизе заведомо не дают никакой посторонней монозы. Таких препаратов имеется очень немного: маннаны из каменного ореха и из слизи салепа.

¹ K. Thierfelder, H. 11, 388 (1887); E. Fischer и O. Piloty, B. 24, 522 (1891).

² C. Neuberg, B. 32, 2395 (1899).

³ Cp. F. Ehrlich, Deutsche Zuckerind. 49, 1046 (1924); C. II, 2797 (1924).

⁴ E. Schulze, B. 24, 2277 (1891); E. Schulze и Ch. Godet, H. 61, 279 (1909).

⁵ Сводку см. у V. Grafe и G. Zemplén в книге Abderhalden: Biochem. Handlexikon, т. II, стр. 48 (1911); т. VIII, стр. 6 (1914); т. X, стр. 222 (1923) и у B. Tollens, стр. 542.

а) Маннаны наменного ореха (маннан А и маннан В)

Нахождение, получение и свойства

Р. Рейсс¹ сделал важное открытие, что при гидролизе стружек из американского каменного ореха (*Phytelephas macrocarpa*), получаемых в виде отброса пуговичного производства, образуется манноза.² Благодаря этому обратили внимание на маннан, который, очевидно, встречается вообще во всех утолщенных клеточных стенках (эндосперме) затвердевших семян.³

Сперва главное внимание было обращено на гидролиз, при чем материал семян не был подвергнут особенной очистке. Рейсс применял стружки каменного ореха, которые перед гидролизом разведенной кислотой подвергались только обработке кипящей водой. Шульце⁴ извлекал измельченный материал каменного ореха перед гидролизом сперва эфиром (удаление жира), потом холодным разведенным раствором едкого кали (удаление белковых веществ) и, наконец, водой. Конечно, при этом не могло быть и речи о получении этим способом какого-либо препарата, являющегося исходным материалом, дающим маннозу. Иванов⁵ действительно показал, что в подготовленных таким образом стружках каменного ореха содержатся еще пентозаны и метилпентозаны.

Только Бэкер и Поп⁶ выделили из каменного ореха при помощи водного раствора щелочи на холоду препарат, который они анализировали и характеризовали по удельному вращению. Тем же методом пользовались Прингсхейм и Зейферт;⁷ они обрабатывали стружки каменного ореха перед щелочной экстракцией двуокисью хлора, чтобы удалить возможные инкрусты.⁸ После извлечения 5% холодным раствором едкого натра и осаждения кислотой был получен препарат, для которого определено удельное вращение в норм. растворе едкого натра $[\alpha]_D^{23} = -44,4^\circ$. Бэкер и Поп приводят для своего препарата $44,1^\circ$.

Согласно исследованиям Прингсхейма и Зейферта, полученный препарат маннана не содержит посторонних исходных веществ, дающих при гидролизе другие монозы; они предполагают, что препарат построен целиком из остатков маннозы и называют его маннаном каменного ореха.

Людтке⁹ растворил в медноаммиачном растворе смесь углеводов, остающихся после обработки каменного ореха двуокисью хлора; при помощи подходящих добавок он выделил сперва смесь двух различных маннанов, целлюлоза же, существование которой в каменном орехе впервые было точно доказано, осталась в растворе. Смесь маннанов была разделена на две компоненты при помощи раствора едкого натра различной концентрации. Один из маннанов оказался идентичным с маннаном Бэкера и Попа, другой — также углеводов, построенным целиком из маннозы; второй маннан отличается от маннана Бэкера и Попа нерастворимостью в 5% растворе едкого натра, величиной угла вращения в медноаммиачном растворе и угла вращения ацетата в хлороформе, а также интенсивным фиолетовым окрашиванием под действием хлорцинкиода (реакция подобна целлюлозной реакции). Людтке назвал маннан Бэкера и Попа маннаном А, новое вещество — маннаном В. Оба маннана А и В — нерастворимые в воде белые порошки, имеющие все признаки

¹ R. Reiss, Landw. Jahrb. 18, 711 (1889); В. 22, 609 (1889).

² E. Fischer, В. 22, 1155 (1889).

³ У R. Reiss, l. c.; E. Schulze, В. 22, 1192 (1889).

⁴ E. Schulze, В. 22, 1193 (1889); ср. также E. Fischer и J. Hirschberger, В. 22, 3218 (1889).

⁵ S. Ivanow, Journ. f. Landw. 56, 217 (1908).

⁶ J. L. Baker и Th. Pope, Proc. 16, 72 (1900); С I, 847, 1900.

⁷ H. Pringsheim и K. Seifert, H. 123, 205 (1922).

⁸ E. Schmidt и E. Graumann, В. 54, 1860 (1921); E. Schmidt и G. Malyoth, В. 57, 1834 (1924); наверное при этом удаляются пектиноподобные вещества, ср. M. Lütke A. 456, 206 (1927).

⁹ M. Lütke, A. 456, 202 (1927).



Рис. 17. Рентгеновский спектр маннана *A*
(по Катцу)



Рис. 18. Рентгеновский спектр маннана *B*
(по Катцу)

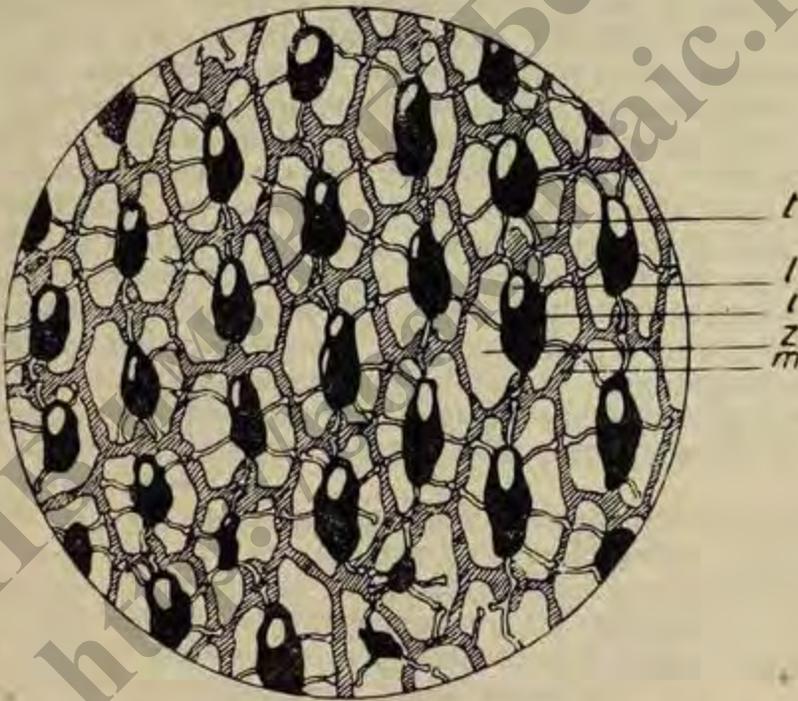


Рис. 19. Тонкий срез семенной ткани *Phytolophas macrocarpa* после обработки двуокисью хлора и сульфитом способом Людтке (увеличение 1:400).

- t* — канал поры,
- l* — надрезанный клеточный канал, окруженный внутренней кожицей,
- i* — внутренняя кожица (целлюлоза), кажущаяся темной в результате окрашивания хлорцинкиодом,
- z* — промежуточная пластинка (маннан *A* и маннан *B*),
- m* — средняя пластинка (пектин?).

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>

мицеллярных углеводов. Они набухают в виде ацетатов в органических растворителях и часто растворяются в них после набухания.

Маннан А имеет, согласно рентгеновскому исследованию Р. Герцога и Гоннелля,¹ кристаллическое строение, маннан В — также, как установил Кац (ср. рис. 17 и 18).

Благодаря разделению, произведенному Людтке, определены все компоненты клеточной стенки семенной ткани каменного ореха, за исключением части, еще не выделенной и не изученной, отходящей с двуокисью хлора. Каменный орех содержит около 5% целлюлозы, несколько меньше $\frac{1}{2}$ маннана А и маннана В (один к другому в соотношении 1:2) и около $\frac{1}{2}$ веществ, удаляемых при обработке двуокисью хлора.

Сравнивая распределение отдельных частей, а также свойства различных компонент с топографическими условиями в клеточной стенке, мы можем представить себе ясную картину распределения компонент в клеточной стенке. Анатомически и физиологически установлены три разнородных слоя (пластинки) в семенной клеточной стенке каменного ореха. Обрабатывая срезы ткани раствором хлорцинкиода, Джилльсон наблюдал интенсивное окрашивание тонкого внутреннего слоя, обращенного к клеточному каналу, затем очень слабое окрашивание следующего слоя, который называется промежуточной пластинкой; третий же слой, так называемая средняя пластинка, остается неокрашенным. Аналогичную дифференциацию тканей наблюдал Рейсс при своих важных исследованиях прорастания. Особенно сильно развитый промежуточный слой клеточной стенки расходуется при прорастании. Нетронутой остается тоненькая кожица, окружающая содержимое клетки и прижатая к средней пластинке; последняя также оказывается устойчивой во время прорастания. Так как при обработке срезов каменного ореха реактивами, применяемыми ботаниками при микроскопических исследованиях, средняя пластинка оказывается всегда наиболее чувствительной, то можно предположить, что именно вещество средней пластинки переходит в раствор при обработке щелочным сульфитом и двуокисью хлора. Это подтверждается микроскопической картиной среза обработанного указанным реактивом (ср. рис. 19 и примечания). Вследствие изменения условий преломления света, происшедшего в результате растворения средней пластинки, становится ясно видным положение в клеточной стенке удаленной пластинки (m). Далее, на рисунке видна внутренняя кожица (i), окружающая внутренний канал (l), которая и кажется черной в результате окрашивания хлорцинкиодом.

Таким образом выясняется распределение углеводов, выделенных Бэкером и Попом, а также Людтке. Внутренняя кожица, сильно окрашиваемая хлорцинкиодом, состоит из целлюлозы; незначительное содержание целлюлозы — 5% — соответствует морфологическим данным. Слабо окрашиваемая иодным реактивом промежуточная пластинка состоит из смеси маннана А и маннана В, при чем окрашивается лишь маннан В.

Количество вещества средней пластинки (около $\frac{1}{3}$ от веса каменного ореха), удаляемого при обработке двуокисью хлора, также примерно соответствует морфологическим данным.

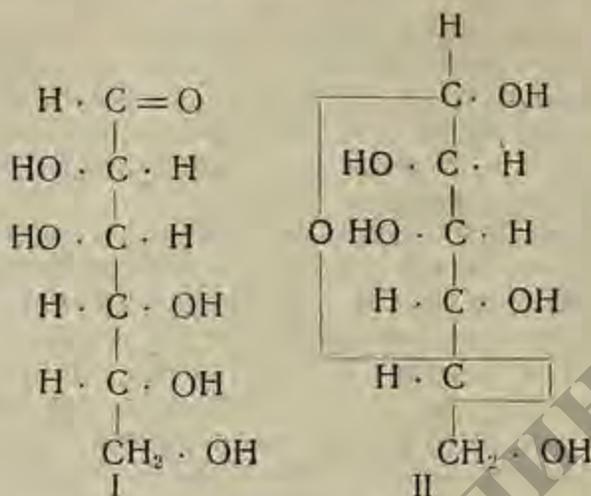
Расщепление и вопросы строения

До сих пор основной базой при разрешении вопросов строения является превращение при гидролизе в d-маннозу; маннан каменного ореха имеет во всяком случае конфигурацию этого моносахарида. Формула I показывает конфигурацию маннозы, определенную Э. Фишером, II соответствует новой формуле, выясненной недавно Хеуордсом и его сотрудниками² (амиленоксидный кислородный мостик). Формула выведена на основании мутаротации

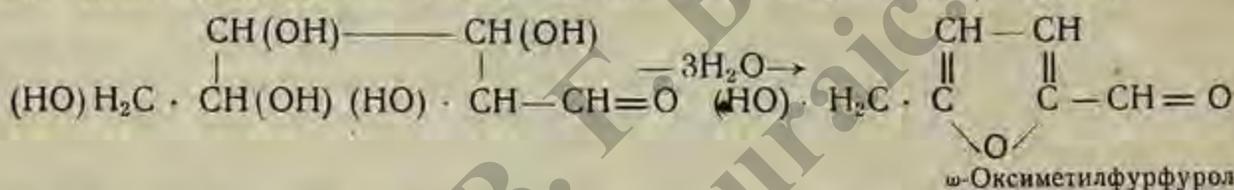
¹ R. O. Herzog и H. W. Gonnell, N. 12, 1153 (1925).

² W. Charlton, W. N. Haworth и St. Peat. Soc. 126, 92 (1926); P. A. Levene и A. H. Sobotka, Journ. Biol. Chemistry 67, 759, 771 (1926).

полученного из маннозы лактона тетраметилманноновой кислоты, типичной для 1, 5-лактонов. Характерным для маннозы является ее нерастворимый фенилгидразон,¹ образование которого безошибочно указывает на присутствие маннозы или же маннана (ср. стр. 60 и метод анализа на стр. 74 и след.).



Аналогично ксилозе и арабинозе манноза² при действии кислот при нагревании также превращается с отщеплением воды в производное фурана:



Полученный ω -оксиметилфурфурол показывает так же, как и фурфурол, типичные цветные реакции и реакции осаждения и может служить для косвенного определения маннозы (ср. стр. 79 и след.). Но так как глюкоза и галактоза в тех же условиях также дают ω -оксиметилфурфурол, то полученные результаты ненадежны.

Следующие факты также помогают разъяснению строения маннанов из каменного ореха: оба маннана воспринимают при ацетилировании по 3 ацетильных группы на каждую группу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Из числа ацетилированных препаратов до сих пор был лучше всего изучен триацетилманнан А, который, по Прингсхейму и Зейферт, обладает в ледяной уксусной кислоте малым молекулярным весом, соответствующим при некоторых концентрациях раствора димерному ангидриду биозы; в смеси же хлороформа и тетрачлорэтана (Баргер-Раст) молекулярный вес соответствует ангидриду биозы. При омылении ацетата спиртовым едким кали получается углевод, не содержащий ацетильных групп, который показывает в н. растворе едкого натра тот же угол вращения, что маннан А, и возможно идентичен с последним.³ Наблюдение нуждается в дальнейшем подтверждении. Если вывод из определения молекулярного веса подтвердится, это будет иметь кардинальное значение для выяснения строения маннана А.

При действии смеси, обычной для ацетолитического расщепления мицеллярных углеводов, а именно уксусного ангидрида с большим содержанием серной кислоты, получается, на ряду с большим количеством ацетата маннозы, также ацетат дисахарида, выделенный в виде кристаллического озазона.

¹ E. Fischer и J. Hirschberger, В. 21, 1805 (1888); p-бромфенил-гидразон также весьма пригоден для определения, ср. W. Neumann, Diss. Würzburg 1892; A. W. van der Haar, Anleitung zum Nachweis von Monosacchariden und Aldehydsäuren, Gebr. Borntraeger Berlin 1920, стр. 153.

² W. A. van Ekenstein и J. J. Blanksma, В. 43, 2355 (1910).

³ Ср. Pringsheim, Pol. стр. 188.

Наконец, мы упомянем еще опыты Прингсхейма¹ по расщеплению маннана каменного ореха при помощи брожения. К сожалению в этих опытах не был взят определенный препарат маннана, а непосредственно стружки каменного ореха; результаты опытов Прингсхейма поэтому нельзя без проверки отнести к какому-нибудь определенному маннану. После специальной обработки стружек каменного ореха культурой бактерий, выращенных на каменном орехе (ср. главу о ферментативном расщеплении целлюлозы) и полученных из пищеварительной жидкости, Прингсхейм получает кристаллический озазон трисахарида, который распадается под действием эмульсина на моносахарид и дисахарид. Если подобное расщепление претерпевает растворимая в щелочи компонента маннана из стружек каменного ореха (маннан А), то можно допустить, что эта компонента является ангидридом биозы (если правильно вышеприведенное определение молекулярного веса), который превращается под действием фермента в трисахарид.²

Паттерсон³ выделил препарат маннана из стружек каменного ореха при помощи кипящего 20%-го раствора едкого натра с последующим осаждением кислот. Ацетат (полученный по Барнетту в присутствии сернистой кислоты и хлора) имеет другие свойства, чем ацетат Прингсхейма. Мы считаем выделение при помощи кипящего раствора едкого натра неподходящим, так как при этом маннан может измениться.⁴ Был получен метиловый эфир этого препарата, который содержал приблизительно три метоксильных группы на 1 группу $C_6H_{10}O_5$ и при гидролизе давал триметилманнозу, полученную только в аморфном виде. Опыты следовало бы повторить с препаратами, не вызывающими сомнения.

Методы

Получение маннана А⁵

Стружки каменного ореха, получающиеся в виде отброса пуговичного производства, обрабатываются трижды по способу, указанному Шмидтом и сотрудниками,⁷ двуокисью хлора и раствором сульфита натрия, после чего взятая проба показывает отсутствие инкрустов. После этого материал обливают 10-кратным количеством 5% раствора едкого натра и оставляют стоять двое суток при комнатной температуре. Маннан осаждают из щелочного раствора подкислением разведенной уксусной кислотой, промывают водой и в заключение воду вытесняют спиртом и эфиром.

Получение маннана В

Для препаративного получения маннана В более всего пригодна обработанная мука каменного ореха, из которой извлечена при помощи 5% раствора едкого натра большая часть маннана А, затем при помощи 10% раствора едкого натра удалены также его остатки, при чем, правда, одновременно удаляется также часть маннана В (ср. дальше). Препарат обливается 25% раствором аммиака в банке с пришлифованной пробкой (на 1 г вещества—100 см³ аммиака), затем по частям добавляется такое количество гидрата окиси меди, что на 4 мг эквивалента $C_6H_{10}O_5$ приходится 7—10 мг эквивалентов гидрата окиси меди. После 12—15 часов взбалтывания при 15°—20° пропускают углекислоту до полного растворения. Слишком большое количество углекислоты вызывает образование студенистого осадка, который может быть вновь переведен в раствор добавлением новых количеств гидрата окиси меди. Лучше всего прекратить ток углекислого газа до полного растворения и добавить до полного просветления маленькими порциями карбонат или бикарбонат аммония (при встряхивании). Если иногда остается небольшая суспензия, ее отделяют центрифугированием (в закрытом сосуде); к совершенно прозрачному раствору доба-

¹ H. Pringsheim, H. 80, 376 (1912).

² Подобное превращение было бы противоположно описанному Прингсхеймом и сотрудниками количественному расщеплению тригексозана из амилопектина в мальтозу Ср H. Pringsheim, 59, 3013 (1926).

³ J. Patterson, Soc. 123, 1139 (1923); С. 1923, III, 833.

⁴ Ср. J. L. Baker и Th. Pope, Proc. 16, 72 (1900); С. 1900, I, 847.

⁵ H. Pringsheim и K. Seifert, H. 123, 208 (1922).

⁶ Подобные стружки каменного ореха я выписывал от фирмы Вейербуш и К⁶ в Эльберфельде.

⁷ E. Schmidt и сотрудники, В. 54, 1860 (1921); В. 56, 23; ср. стр. 159 этой книги.

влияют постепенно при взбалтывании такое количество 2-н. едкого натра, чтобы общая щелочность всего раствора равнялась приблизительно 0,2 н. Выделившийся осадок меднощелочного соединения маннана В отделяется центрифугированием и промывается на центрифуге смесью аммиака и раствора едкого натра. Промытое меднощелочное соединение растворяется в воде; жидкость осторожно подкисляется 50%-ой уксусной кислотой, и маннан выделяется прибавлением примерно равного объема метилового спирта. Маннан отмывается от солей меди 3%—5%-ной уксусной кислотой, уксусная кислота вытесняется метиловым спиртом, последний, в свою очередь, — эфиром. Выход сухого маннана В равен около 18 г на 100 г обработанной сухой муки каменного ореха. Из вытяжки, полученной во время полного удаления маннана А, при помощи 10% раствора едкого натра можно получить еще около 7 г маннана В. Для этой цели вытяжка подкисляется уксусной кислотой, выделившаяся смесь промывается водой, сушится и обрабатывается медно-аммиачным раствором вышеуказанной концентрации. Через несколько часов маннан А переходит в раствор, в то время как маннан В остается большей частью нерастворенным; его отделяют центрифугированием и выделяют¹ вышеописанным образом. В случае необходимости операция повторяется еще раз.

Гидролиз маннана А и маннана В до маннозы

Людтке¹ точно установил условия, при которых маннан А и маннан В дают при гидролизе максимальный выход маннозы. Около 2, 3 г вещества (взвешенного с точностью до 0,0001 г) обрабатывают 12 часов при 20° 16 см³ 75%-ной серной кислоты, затем смесь разбавляется 240 см³ воды и нагревается в течение 5 часов на кипящей водяной бане. После удаления серной кислоты при помощи барита и основательной многократной промывки осадка сульфата бария кипящей водой, собирают все фильтраты, упаривают до 100 см³ и разбавляют водой в мерной колбе до 150 см³.

Манноза определяется в растворе осаждением при помощи р-бромфенилгидразина или фенилгидразина в виде гидразона, или же титруется раствором гипонита; выход маннозы для обоих маннанов равен примерно 90—93% от теории.

Согласно специальным указаниям Людтке часть маннозы изменяется во время гидролиза, и достигнуть лучших выходов маннозы невозможно.

Хороший рецепт получения чистой маннозы непосредственно из стружек каменного ореха приведен у Кларка.²

б) Маннан из салапа

Нахождение, получение и свойства

Ганс и Толленс³ получили при гидролизе слизи салапа маннозу и поэтому решили, что в слизи содержится маннан. Этот маннан был выделен и ближе изучен Прингсхеймом и его сотрудниками.⁴ Они выделили и препарат маннана в виде белого порошка из холодной водной вытяжки измельченных в порошок шишек салапа, осаждая его спиртом. Растворимость ясно показывает, что этот препарат маннана является совершенно другим веществом, чем маннан из каменного ореха. Маннан салапа не вращает плоскость поляризации света в водных растворах (к сожалению, авторы не приводят данных о вращении в нормальном растворе едкого натра; между тем именно эти данные имеют значения для сравнения). Солодовой вытяжкой препарат маннана из салапа расщепляется, по Прингсхейму и Генину, количественно в маннозу. Таким образом мы имеем дело с углеводом, который аналогично маннану из каменного ореха состоит целиком из остатков маннозы. В настоящее время еще совершенно не выяснено структурное сходство или различие маннанов из каменного ореха и из салапа.

При помощи состарившейся солодовой вытяжки, а также при помощи ферментов, полученных из свежей солодовой вытяжки и обработанных каолином в присутствии спирта для удаления энзим, расщепляющих дисахариды, Прингсхейм и сотрудники получили из маннана салапа дисахарид, выде-

¹ M. Lüdtke, A. 456, 213, 216 (1927); более старую литературу см. у H. Pringsheim и K. Seifert, H. 123, 209 (1922).

² E. P. Clark, Journ. Franklin Inst. 193, 543 (1922); C. 1922, III, 666, ср. также C. S. Hudson и H. L. Sawyer, Am. Soc. 39, 417 (1917), P. M. Horton, Ind. Eng. 13, 1040 (1921).

³ R. Gans и B. Tollens, B. 21, 2150 (1888); ср. E. Fischer, B. 22, 369 (1889).

⁴ H. Pringsheim и A. Genin, H. 140, 301 (1924); H. Pringsheim, A. Gen и R. Perewosky, H. 164, 117 (1925).

ленный ими в форме кристаллического фенилгидразона. Так как биоза эта, в соответствии с составом исходного вещества, может быть построена только из остатков маннозы, то авторы и назвали ее маннобиозой.

в) Маннаны другого происхождения

Мы еще кратко упомянем о маннани, встречающемся в дрожжевой камеди который дает при гидролизе, по словам открывшего его Гессенланда,¹ наряду с маннозой—только немного глюкозы. Свойства препарата маннана из дрожжей были описаны довольно подробно; особенно обращает на себя внимание высокое удельное вращение $[\alpha]_D = +283,7^\circ$. Если поэтому препарат маннана из дрожжей действительно построен целиком из маннозы, то маннан этот должен во всех отношениях очень сильно отличаться от двух вышеописанных маннанов.

Были описаны и другие препараты маннанов, дающие при гидролизе маннозу, но для них отсутствуют достоверные данные об однородности. Особенно интересным нам кажется исходное вещество, дающее маннозу, найденное Толленсом и его сотрудниками² в сульфитных щелоках; таким образом можно предположить, что и в древесине содержится маннан. Шоргер³ провел систематическое исследование на тему о присутствии маннанов в древесине; на основании получения при гидролизе маннозы он судит о присутствии „маннанов“ (препараты маннана не были им выделены); для мягких пород⁴ он находит, в зависимости от части дерева, от 1,44% до 9,22% маннана. Упомянувшееся нахождение маннозы в сульфитных щелоках, а также получение маннозы из препаратов древесной целлюлозы,⁵ по всей вероятности, объясняется присутствием маннозы в древесине.

Но так как до сих пор еще не удалось изолировать сколько-нибудь обогащенных препаратов маннана, являющегося источником полученной маннозы, мы должны ограничиться одним лишь указанием на его существование. Присутствие маннана в лишайниках⁶ (*Cetraria islandica*) также было установлено только на основании данных о маннозе, получающейся при гидролизе

7. Лихенин

Нахождение, получение и свойства

Лихенин является важной компонентой клеточной стенки исландского мха (*Cetraria islandica*). Из этого источника он и был впервые получен в 1814 г. Яковом Берцелиусом⁷ извлечением горячей водой; Пайен причислил его к мембранным веществам.

Раньше было широко распространено мнение, что углевод этот находится во многих лишайниках, но это утверждение не соответствует имеющемуся опытному материалу. Правда, было исследовано большое число различных лишайников на предмет отыскания в них лихенина, но описание полученных препаратов было часто настолько неточным, что на основании имеющихся данных нельзя было ничего вывести, кроме сомнительных предположений.

¹ Hessenland, Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind., 42, 671 (1892); ср. также W. Meigen и A. Spreng, H. 55, 48 (1908); A. R. Ling, D. R. Nanji и F. J. Paton, Journ. Inst. of Brewing 31, 316 (1925); C. 1925, 2170 (1925).

² L. R. Lindsey и B. Tollens, Z. Angew. 5, 154 (1892); E. Hagglund и F. W. Klingstedt, Cell. 5, 57 (1925).

³ A. W. Schorger, Ind. Eng. 9, 748 (1917).

⁴ По Шоргеру, твердые породы не содержат маннана, ср., напротив, у K. Fromherz, H. 50, 237 (1906).

⁵ Ср. A. W. Schorger, Ind. Eng. 9, 748 (1917); Dore, Cell. 1, 62 (1920); F. Lenze, B. Pleus и J. Müller, J. pr. 101, 213 (1922); E. Heuser и W. Dammel, Cell. 5, 45 (1924).

⁶ O. Hesse, J. pr. 94, 227 (1916).

⁷ Jakob Berzelius, A. ch. 90, 277 (1814).

К. Мюллер¹ получил из горячей водной вытяжки *Ramalina fraxinea* препарат, который возможно идентичен с лишайником. Из *Cladonia rangiferina* (олений лишайник) и из *Evernia prunastri* тот же исследователь не мог получить никаких препаратов, похожих на лишайник.² Уландер и Толленс³ также не получили лишайника из оленьего лишайника и из *Evernia prunastri*, не получили его также и из родственного им *Stereocaulon pascale*. В то же время из *Usnea barbata* (бородатый мох) и из *Cornicularia aculeata* (вид лишайника, родственник оленьему) были получены горячие водные экстракты, в которых не исключено присутствие лишайника, хотя оно и не было доказано с уверенностью. Более точные указания можно найти только у Каррера и его сотрудников;⁴ после предварительной обработки с целью удаления кислот они получали из лишайников *Evernia vulpina*, *Usnea barbata* и *Parmelia furfuracea* горячие водные экстракты, из которых выделили лишайник с типичными для этого углевода свойствами. О. Хессе⁵ выделил из *Cetraria nivalisy* глевод, растворимый в горячей воде, принятый им за лишайник. Таким образом можно считать установленным, что лишайник содержится не только в исландском мхе, но и в других лишайниках; всеобщее же распространение лишайника я считаю пока не доказанным.

Каррер⁶ предполагает на основании широкого распространения энзим, расщепляющих лишайник, что и сам лишайник весьма распространен.

До сих пор еще не ясно, насколько в этих лишайниках лишайник распространен на ряду с целлюлозой. На основании единственного до сих пор более или менее точного исследования К. Мюллера⁷ в построении водорослевых клеток *Cetraria islandica* участвует повидимому целлюлоза, хотя это еще не было подтверждено новыми более точными методами. Вследствие этой неуверенности мы не можем выяснить, является ли целлюлоза в мембранах лишайников единственным формообразующим скелетным веществом, или же встречающийся в них в значительном количестве лишайник разделяет с целлюлозой вышеуказанную функцию.

До самого последнего времени многие исследователи занимались получением лишайника. Основной операцией отделения от других компонент мембраны лишайника является извлечение горячей водой, предложенное еще Берцелиусом; горячая вода растворяет лишайник в довольно значительных количествах; при охлаждении он выделяется в виде студенистой массы.

При получении чистого лишайника необходимо обратить особое внимание на полное отделение изолихейнина,⁸ который растворим в холодной воде и присутствие которого узнается по окрашиванию с иодом в синий цвет.⁹ После многократного осаждения из воды можно получить лишайник, свободный от изолихейнина.

В интересах дальнейших химических превращений нельзя допустить ороговения лишайника при его выделении из водной суспензии; удаление воды, поглощенной при набухании, должно быть произведено таким образом, чтобы лишайник получился в виде рыхлого пористого порошка. Поэтому более старые

¹ K. Müller, H. 45, 284, 286 (1905).

² В поисках углеводов, используемых с точки зрения физиологии питания, Залковский [H. 104, 121 (1919)] изучил также углеводы оленьего лишайника. Утверждение, что *Cladonia rangiferina* содержит лишайник, не соответствует действительности. В справочнике Maercker-Delbrück. Handbuch d. Spiritusfabrik 8 изд., на стр. 428 было помещено примечание: „в северных областях добывают спирт из оленьего и исландского мха; оба лишайника содержат лишайник“. Это утверждение ошибочно в отношении содержания лишайника в оленьем мхе.

³ A. Ulander и B. Tollens, B. 39, 405 (1906).

⁴ P. Karrer, M. Staub и J. Staub, Helv. 7, 159 (1924).

⁵ O. Hesse, J. pr. 94, 246 (1926).

⁶ P. Karrer, M. Staub, A. Weinhagen и B. Joos, Helv. 7, 144, 152 (1927); P. Karrer и M. Staub, Helv. 7, 916 (1924).

⁷ K. Müller, H. 45, 273, 279 (1905); ср. также Escombe, H. 22, 288 (1896); C. v. Wisselingh, J. Bot. 31, 667 (1898).

⁸ Предполагают, что изолихейнин находится в близкой связи с картофельным крахмалом [H. Pringsheim, H. 144, 241 (1925)]. В виду весьма сомнительной однородности описанных до сих пор препаратов изолихейнина [P. Karrer, и B. Joos, H. 141, 311 (1925)] мы здесь не будем останавливаться более подробно на изолихейнине.

⁹ Th. Berg, J. 1873, 848, Diss. Dorpat, 1872; M. Hönig и St. Schubert, M. 8, 455 (1887); ср. также Eltera Diss. Brüssel 1882, стр. 18; E. Salkowsky, H. 110, 162 (1920).

исследователи советовали выделять лишенин из набухшего, студенистого состояния вымораживанием,¹ вода вытеснялась затем спиртом, а последний — эфиром. Для облегчения извлечения горячей водой К. Гесс и Фризе² обрабатывали лишайник предварительно хлором (или двуокисью хлора) и сульфитом натрия; этот способ позволяет значительно скорее извлечь лишенин, не понижая в то же время качества лишенинового препарата.³

Лишенин, уже не окрашивающийся иодом в растворе иодистого калия, считался достаточно однородным, хотя и не было прямых доказательств этого в виду его аморфного состояния. Но К. Гесс⁴ и сотрудники показали, что очищенные таким образом препараты лишенина все еще неоднородны химически. Определяя угол вращения лишенина в медноаммиачном растворе (ср. ниже) и угол вращения ацетильных производных в органических растворителях, они контролировали успехи дальнейшей очистки, например, переосаждения из щелочных растворов; оказалось, что подобное переосаждение приводит к существенному изменению угла вращения препарата. Кроме того, Гесс и Мессмер, на основании более подробного изучения очищенных этим способом препаратов лишенина в медноаммиачном растворе считают, что и они химически еще неоднородны, несмотря на то, что дальнейшие операции переосаждения не меняют уже угла вращения.

Препараты имеют состав $C_6H_{10}O_5$. Они не восстанавливают фелиговой жидкости и оказались индифферентными к действию иода. При исследовании с помощью поляризационного микроскопа они оказались аморфными. Р. Герцог и Гонелль⁵ обнаружили явные интерференции при освещении рентгеновскими лучами; таким образом препараты хотя бы частично микрокристалличны и во всяком случае не вполне аморфны.

Лишенин не вращает плоскости поляризации света в водных растворах,⁶ в 2 н. NaOH он обладает слабым положительным вращением $[\alpha]_D^{20} = +8,3^\circ$.⁷ При действии смесей пиридина с уксусным ангидридом или серной кислоты с уксусным ангидридом⁸ он ацетируется до триацетиллишенина, который до сих пор также не был еще получен в микрокристаллическом состоянии. Полученные до сих пор самые чистые препараты лишенинаацетата имеют угол вращения $[\alpha]_D^{19} = -38,5^\circ$. Триацетат оставляет при испарении растворителя пленку.

Каррер и его сотрудники⁹ метилировали препараты лишенина диметилсульфатом в щелочном растворе и получили метиловый эфир, содержащий 42—43% OSn_3 ; для триметилового эфира вычислено 45,6% OSn_3 . Триметиловый эфир растворим в холодной воде, трудно растворим в горячей воде.

Самым точным методом определения лишенина остается до сих пор определение угла вращения или, еще лучше, кривой изменения угла вращения в медноаммиачном растворе при различных концентрациях меди или углевода. На рис. 20 показаны типичные кривые изменения угла вращения препаратов лишенина после особой очистки при помощи осаждения из содавощелочного раствора и переосаждения в виде нерастворимого, пока еще не изученного ближе меднощелочного соединения. Мы приводим здесь также угол вращения $\alpha_{445}^{25} = -2,33^\circ$ до $-2,35^\circ$ для концентраций 4 мг эквивалентов $C_6H_{10}O_5$.

¹ M. Hönig и St. Schubert, M. 8, 454/455 (1887); A. Ulander и B. Tollens, B. 39, 402 (1906); O. Hesse, J. pr. 94, 262 (1916); в последнее время Karrer, Joos и Staub вновь обратили на это внимание [Helv. 6, 801 (1923)].

² K. Hess и H. Friese, A. 455, 190 (1927).

³ Я считаю, что подобная предварительная обработка может быть полезной при поиске лишенина в других лишайниках.

⁴ K. Hess, Z. Angew. 37, 1002 (1924); K. Hess, H. Friese и E. Messmer, A. 455, 192 и след. (1927).

⁵ R. O. Herzog и H. W. Gonell, H. 141, 66 (1924).

⁶ Hönig и Schubert, l. c.; Ulander, Diss. Göttingen 1906; O. Hesse l. c., стр. 263.

⁷ K. Hess и E. Messmer, A. 455, 194 (1927).

⁸ M. Bergmann и E. Koebe, A. 452, 151 (1927); K. Hess и H. Friese, A. 455, 199 (1927).

⁹ P. Karrer, Z. Angew. 37, 1004 (1924); P. Karrer и K. Nishida, Helv. 7, 363 (1924).

10 мг мол. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 20 мг мол. NaOH и 1000 мг мол. NH_3 в 100 см³ раствора (измерение произведено в трубке длиной в 5 см). Углы вращения в медно-аммиачном растворе приведены абсолютные, пределы ошибки метода не превышают $\pm 0,01^\circ$.

При помощи уже одного угла вращения можно быстро, путем сравнения, определить, достиг ли данный лишениновый препарат степени чистоты, достигнутой Гессом и его сотрудниками.

Эквиваленты $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ в 100 л
Мол. Cu раствора

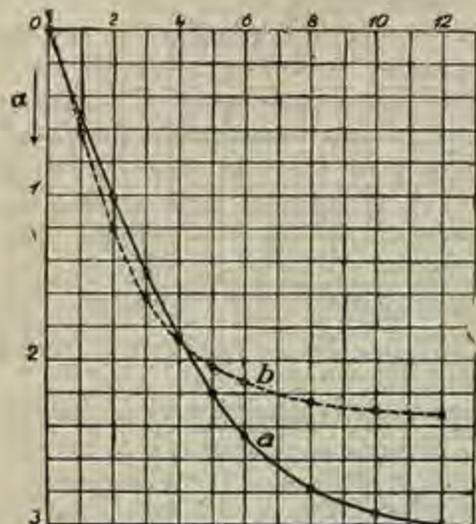


Рис. 20. Кривые изменения угла вращения лишенина в медноаммиачном растворе в присутствии 20 мол. NaOH на 100 л раствора; а — при постоянном содержании меди (4 мг мол. гидрата окиси меди) и меняющемся содержании лишенина; б — при постоянном содержании лишенина (4 мг мол. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$) и меняющемся содержании меди.

него и другие исследователи² гидролизovali лишенин при помощи горячих разведенных кислот нацело до d-глюкозы. При расщеплении лишенина водной вытяжкой овсяного солода Прингсхейм и Зейферт³ количественно получили глюкозу.

Каррер и Иоос⁴ сделали интересное наблюдение, что при ацетоллизе лишениновых препаратов смесью уксусного ангидрида и серной кислоты (аналогично ацетоллизу целлюлозы) получается октацетилцеллобиоза (выход 6,4% от теории). Прингсхейм и Лейбович⁵ получили целлобиозу из лишенина при помощи состарившейся солодовой вытяжки.

Каррер и Лир⁶ нашли еще один продукт энзиматического расщепления лишенина (кроме глюкозы и целлобиозы), а именно — триозу, названную ими лихотриозой; для нее характерен кристаллический озазон. Авторы получили свою триозу действием препарата лишеназы из улиток, который подвергался обработке глиноземом в уксуснокислом растворе, что вызывало известное изменение энзима.

По нашим наблюдениям, углы вращения недостаточно чистых лишениновых препаратов тем сильнее смещены в сторону +, чем больше препарат содержит загрязнений (других составных частей клеточных стенок лишайника, продуктов гидролиза, продуктов термического разложения).

На основании изучения так называемой эквивалентной кривой (подробнее ср. описание, касающееся раствора целлюлозы в медно-аммиачной жидкости, на стр. 195) Гесс и Мессмер делают вывод, что лишенин, по всей вероятности, является смесью различных углеводов; поэтому все приведенные здесь константы препарата, как угол вращения, кривая углов вращения в медноаммиачном растворе, приведенная на рис. 20 и др., еще не определены.

Расщепление

Для суждения о лишенине имеют значение результаты гидролиза. Классон,¹ а после

¹ P. Klason, B. 19, 2541 (1886).

² R. W. Bauer, J. pr. 34, [2], 49 (1886); Hönig и Schubert, M. 8, 452 (1887); G. Nilsson, C. 1893, II 942; K. Müller, H. 45, 277 (1905); Ulander и Tollens, B. 39, 401 (1906); E. Poulsson, C. 1906, II, 1511.

³ H. Pringsheim и K. Seifert, H. 128, 284 (1923); P. Karrer, B. Joos и M. Staub, Helv. 6, 807 (1923); P. Karrer и M. Staub 7, 518 (1924); дальнейшая литература о бактериальном и энзиматическом расщеплении лишенина имеется у Каррера, стр. 107, 108 и след.

⁴ P. Karrer и B. Joos, Bio. 136, 537 (1923).

⁵ H. Pringsheim и J. Leibowitz, H. 131, 262 (1923); P. Karrer, M. Staub и B. Joos, Helv. 7, 154, 158 (1924); H. Pringsheim и W. Kusnack, H. 137, 267 (1924); но ср. также H. Pringsheim, A. Genin и R. Perewosky, Bio. 164, 117 (1925); H. Pringsheim, W. Knoll и E. Kasten, B. 58, 2137, 1 ord. (1925).

⁶ P. Karrer и H. Lier, Helv. 8, 248 (1925); P. Karrer и P. Schubert, Helv. 9, 905 (1926).

Среди других реакций расщепления лишенина следует обратить внимание на гидролиз продукта метилирования лишениновых препаратов; Каррер и Нишида¹ сообщают, что при этом образуется 2,3,6-триметилглюкоза.

В последнее время делались опыты нагревания лишенина и лишенинацетата в глицерине или в нафталине, до 235°,² при чем получались углеводы, растворимые в холодной воде; в виду такой растворимости им приписывали особую роль при выяснении вопросов строения.³ Гесс и Фризе⁴ показали однако, что полученные при нагревании препараты являются лишениновыми препаратами, лишь загрязненными продуктами термического разложения; изменение же свойств по сравнению с исходным лишенином, особенно растворимости, объясняется присутствием продуктов разложения. После удаления загрязнений, полученные препараты ничем не отличаются от лишенина.

При нагревании лишенина в вакууме (12 мм) образуется левоглюкозан.⁵

Вопросы строения

Гидролитическое и ацетолитическое расщепление лишенина до глюкозы и целлобиозы указывает на известную близость между целлюлозой и лишенином. Каррер и Иоос впервые указали на это родство и тем самым дали толчок новому более глубокому изучению лишенина со стороны различных исследователей; они считают, что целлюлоза и лишенин „отличаются главным образом только в физическом отношении“; „лишенин растворим в горячей воде как коллоид, целлюлоза же нерастворима“; „различия такого же характера, как и различия между крахмалом и гликогеном“. Каррер считает лишенин „формой целлюлозы, дающей коллоидальные растворы“, и называет его „коллоидально-растворимым видом целлюлозы“.⁶

Каррер и его сотрудники расширили сравнение лишенина с целлюлозой в различных направлениях. Особенно большое подкрепление своему мнению о близком родстве обоих углеводов эти исследователи нашли при сравнении энзиматического расщепления⁷ лишенина и целлюлозы⁸ (особенно свежесаженой дезорганизованной целлюлозы) препаратами энзим, полученными из кишек виноградной улитки (*Helix pomatia*). Они называют лишенин резервной целлюлозой.⁹ Другие свойства, как, например, угол вращения лишенинацетата, расщепление метиллишенина до 2,3,6-триметилглюкозы и т. д. как будто подтверждают точку зрения Каррера на целлюлозу и лишенин в смысле различия степени дисперсности.¹⁰

Очень близкое родство лишенина и целлюлозы как будто подтверждалось¹¹ также сходством рентгенограмм лишенина и осажненной целлюлозы. Отт¹² опубликовал исследование, произведенное по просьбе Каррера, из которого видно, что целлюлоза, осажненная известным образом из фосфорной кислоты, далее растворимая в щелочах оксидцеллюлоза, полученная из вискозной целлюлозы действием перманганата и, наконец, гидроцеллюлоза дают одинаковые рентгенограммы. Был сделан вывод, что кристаллическая часть изученных целлюлозных препаратов идентична с кристаллической частью лишенина.

¹ P. Karrer и K. Nishida, *Helv.* 7, 363 (1924).

² H. Pringsheim, W. Knoll и E. Kasten, *B.* 58, 2135 (1925); H. Pringsheim и O. Routala, *A.* 450, 255 (1926); M. Bergmann и E. Knehe, *A.* 448, 76 (1926); 452, 151 (1927).

³ H. Pringsheim, *B.* 59, 3008 (1926); M. Bergmann, *B.* 58, 2978 (1926).

⁴ K. Hess и H. Friese, *A.* 455, 180 (1927); ср. также K. Hess и G. Schulze, *A.* 448, 106 (1926).

⁵ P. Karrer и M. Staub, *Helv.* 7, 129 (1924).

⁶ P. Karrer, M. Staub и B. Joos, *Helv.* 7, 152 (1924).

⁷ P. Karrer, B. Joos и M. Staub, *Helv.* 6, 804 (1923); P. Karrer, *Z. Angew.* 37, 1007 (1924).

⁸ P. Karrer и Illing, *Helv.* 8, 247 (1925); P. Karrer, B. Schubert и W. Wehrli, *Helv.* 8, 797, 807 (1925).

⁹ Ср. также стр. 24.

¹⁰ Ср. также P. Karrer и Th. Lieser, *Cell.* 7, 1 (1926); ср. сводку у P. Karrer, *Z. Angew.* 37, 1003/1004 (1924); далее ср. также H. Pringsheim, W. Knoll и E. Kasten, *B.* 58, 2138 (1925).

¹¹ P. Karrer и Th. Lieser, *Cell.* 7, 4 (1926).

¹² E. Ott, *Helv.* 9, 31 (1925).

Но все же гипотеза эта не выдержала более строгой критики. Гесс и Мессмер¹ принуждены были, на основании очень различных поляриметрических свойств лишенина и целлюлозы в медноаммиачном растворе, сделать вывод, что несмотря на интересные доводы, приведенные Каррером, лишенин не идентичен с гидроцеллюлозой или другими целлюлозными препаратами. Хотя и наблюдается некоторое сходство в форме кривых угла вращения для лишенина и целлюлозы, полученных в аналогичных условиях, ср. рис. 20 (стр. 64) и рис. 37 (стр. 202), но углы вращения чистейшего полученного до сих пор лишенинового препарата существенно отличаются от вращения целлюлозы; для чистой целлюлозы $\alpha_{435,8}^{18} = -3,42$ до $-3,45^\circ$, для лишенина при тех же условиях $-2,33^\circ$ до $-2,35^\circ$, т. е. удельные вращения отличаются друг от друга на несколько градусов.

Это различие имеет тем большее значение при сравнении различных углеводов, что целлюлоза самой различной степени дисперсности имеет абсолютно одинаковое вращение в медноаммиачном растворе.

Химическое различие лишенина и целлюлозы проявляется также при сравнении вращения ацетатов целлюлозы и лишенина; для триацетата целлюлозы $[\alpha]_D^{18} = -21$ до -23° (в хлороформе), для лишенинтриацетата $[\alpha]_D^{18} = -38^\circ$ до -39° (в хлороформе).²

Химическое различие было позже подтверждено Прингсхеймом;³ он обнаружил, что оба углевода дают при нагревании в глицерине препараты, имеющие совершенно различные углы вращения.

Наконец, Р. Герцог⁴ на основании очень точной проверки рентгеновских измерений Отта пришел к выводу, что рассмотренные диаграммы целлюлозных препаратов „правда похожи на диаграмму лишенина, но отнюдь не идентичны с ней“. Еще раньше Герцог и Гонелль⁵ установили, что диаграмма естественных целлюлозных волокон „резко отличается“ от диаграммы лишенина.

Таким образом из сравнения свойств целлюлозы и лишенина до сих пор нельзя еще извлечь никакой пользы для выяснения вопросов строения обоих углеводов.

Все же, если мы пожелаем сделать какое-либо предположение о строении лишенина, несмотря на большую неуверенность, существующую относительно химической однородности лишениновых препаратов, мы имеем известную точку опоры в определениях молекулярного веса, произведенных К. Гессом и Шульце⁶ в ледяной уксусной кислоте по аналогии с производными целлюлозы. Аналогично ацетату целлюлозы препараты триацетата лишенина растворяются в ледяной уксусной кислоте в виде молекул порядка ацетата ангидрида глюкозы (ср. рис. 75). Поэтому по аналогии с целлюлозой мы можем сделать вывод, что ацетат лишенина является производным глюкозана. Если признать правильными опыты метилирования лишенина (хотя они должны быть повторены с чистым материалом до полного метилирования), то следует заключить, что молекула лишенина обладает кислородными мостиками (1,4) и (1,5), т. е. такими же, какие имеет целлюлоза, если правильны все выводы из различных опытов ее расщепления. В настоящее время еще неясно, как согласовать этот вывод с химическим различием лишенина и целлюлозы.

¹ К. Hess и E. Messmer, Z. Angew. 37, 1002 (1924); A. 455, 194 (1927); впрочем ср. также К. Hess и G. Katona, A. 455, 217 (1927) в отношении оксидцеллюлозного препарата Е. Отта.

² К. Hess, Z. Angew. 37, 1003 (1924); К. Hess и G. Schultze, A. 448, 119 (1926); К. Hess и H. Friese, A. 455, 200/201 (1927).

³ H. Pringsheim, I. Leibowitz, A. Schreiber и E. Kasten, A. 448, 168 (1926).

⁴ R. O. Herzog, H. 152, 119 (1926).

⁵ R. O. Herzog и H. W. Gonell, H. 141, 66 (1924).

⁶ К. Hess и G. Schultze, A. 448, 117/120 (1926).

8. Хитин

Нахождение, получение, свойства

Хитин является существенной составной частью клеточных стенок грибов. Очень долго царил неуверенность относительно нахождения хитина в растительных мембранах, в виду трудностей его микрохимического открытия.¹ Хитин может при известных обстоятельствах дать такое же фиолетовое окрашивание с хлорцинкидом, как целлюлоза, что приводит к путанице.² Другие внешние свойства, напоминающие целлюлозу, также часто приводили к их смешению.

Все в большой мере выясняется, что хитин не содержится во всех клеточных стенках и находится главным образом в мембранах грибов. Так, например, Висселинг³ применил цветную реакцию, которую он считает убедительной (красно-фиолетовое окрашивание под действием слабокислого раствора иода в иодистом калии после нагревания с раствором едкого кали при 180°, ср. стр. 69) и систематически проверил с ее помощью многочисленные более старые указания; хитин был найден только в мембранах грибов. Присутствие хитина в бактериях до сих пор еще спорно;⁴ по данным Висселинга присутствие его в бактериях мало вероятно.

Полную уверенность в присутствии хитина можно получить лишь после препаративного получения самого вещества или близко стоящих к нему продуктов распада. В этом смысле работы Джильсона,⁵ Винтерштейна⁶ и других по выделению хитина имеют большее значение, чем микрохимические исследования.

Встречаются ли хитин и целлюлоза в одной и той же грибной мембране, т. е. является ли хитин непосредственным спутником целлюлозы, — до сих пор не выяснено. Из наблюдений Висселинга видно лишь, что, напр., наряду с мембранами из хитина в *Acididium uticae* имеются мембраны и из целлюлозы.

Вероятно, хитин играет в грибных мембранах ту же роль, что целлюлоза в мембранах высших растений; по всей вероятности хитин является их формообразующим скелетным веществом.

Кроме интересующего нас присутствия хитина в грибных мембранах, он встречается также в виде скелетного вещества в животном царстве,⁷ например, в скорлупе членистоногих (напр., в панцире раков и крабов), далее в органах передвижения безногих личинок насекомых (хитиновые волоски), в остове сифонофор, в ракушках головоногих моллюсков, в тегументах куколок бабочек, в крыльях жуков, в моллюсках, червях и т. п. До сих пор не

¹ Хитин впервые имел в руках М. Браконно [A. ch. 79, 265; 80, 372 (1811)]. Обработывая грибы горячей водой и щелочами, он получил хитин в виде „мягкой, эластичной, безвкусной массы“, которую он назвал фунгином. — A. Payen, Annales des Sc. nature [2], 11, 21 (1839); C. r. 9, 296 (1839); Mémoires sur le développement des végétaux, 1842; Fromberg, J. pr. 32 198 (1844); G. J. Mulder, Allgem. physiol. Chem., Braunschweig 1851, стр. 203; J. Schlossberge и O. Dörping, A. 52, 106 (1844); A. de Bary, Morphologie und Biologie der Pilze und Flechten, Leipzig 1884, стр. 9; H. D. Wester, Ar. 247, 282 (1909). Дальнейшие сообщения о присутствии хитина см. у Czapek, стр. 631 и след.

² Ср. P. Schulze, Biol. Zentralbl. 42, 388 (1922); Wisselingh, стр. 185/186; E. Scholl, M. 29, 1026 (1908).

³ C. van Wisselingh, J. Bot. 31, 656, 658 (1898); D. H. Wester, Ar. 247, 282 (1909); Ztschr. f. Botanik, 2, 510 (1910); ср. также D. H. Wester, Diss. Groningen, Bern (1909).

⁴ Ср. Czapek I, стр. 630; Wisselingh, стр. 188.

⁵ E. Gilson, La Cellule 11, 5 (1894); B. 26, 821 (1895); C. r. 120, 1000 (1895).

⁶ E. Winterstein, Bot. 11, 441 (1893); 13, 65 (1895); H. 19, 521 (1893); 21, 134 (1895); B. 27, 3113 (1894); 28, 167 (1895).

⁷ A. Odier, Mém. de la Soc. d'Hist. natur. de Paris, 1, 35 (1823). Литература о распространении хитина в животном царстве имеется у O. v. Fürth, Vergleichende Physiologie der niederen Tiere, стр. 482—484, Иена, 1903; D. H. Wester, Ar. 247, 294—305 (1909); G. Zemplén, в книге Абдерхальдена Biochem. Handlexikon, т. 2, 528, изд. J. Springer, Berlin, 1911.

обнаружено какого-либо различия в химических свойствах растительного и животного хитина.¹

Благодаря нахождению в животном царстве, хитин можно получать очень легко в любых количествах, лучше всего из панцирей раков или крабов.² Сначала полностью извлекают известь разведенной соляной кислотой и водой, затем обрабатывают горячим 10% раствором едкого кали для удаления белков и, наконец, разведенным раствором перманганата для отбелки; в результате получается белый, почти не содержащий золы и белков, хитин. Шолль³ получил хитин из каменных грибов (*Boletus edulis*), экстрагируя их горячей водой, подвергая кипячению с 10% раствором едкого кали и обрабатывая затем 10% раствором перманганата.

Упомянем также, что недавно пытались получить скелетное вещество грибов, обрабатывая последние двуокисью хлора и уксусной кислотой.⁴ Взаимоотношение полученного таким образом вещества с хитином остается пока невыясненным. До сих пор еще отсутствует метод удобного получения хитина из грибов⁵ при мягкой обработке.

Как видно из рентгенограмм Р. Герцога и его сотрудников,⁶ животный хитин имеет кристаллическое строение. Для хитина грибов данные отсутствуют. Обращает на себя особое внимание тот факт, что после удаления примесей (извести, белков, и др.) хитин сохраняет внешнюю форму; так, напр., при извлечении из крабовых панцирей остается первоначальная форма скорлупы⁷. Мы встречаемся здесь с явлением, общим для всех природных организованных образований; то же явление наблюдается при всех превращениях целлюлозных волокон; благодаря особенной пористости структуры волокон, химические реактивы полностью пропитывают их, и химические превращения протекают без изменения внешней формы. Так протекает, например, удаление извести и белка при изолировании хитина. Только после переосаждения хитин теряет свою первоначальную форму и получается в виде мягкой массы, набухшей в среде осаждающего реактива.

Химический состав хитина оставался долгое время невыясненным. Элементарный состав, приводимый различными авторами, сильно колебался,⁸ так как анализированные препараты были повидимому неоднородными.

Согласно наиболее достоверному из имеющихся в настоящее время исследованию Браха, произведенному в лаборатории Фюрта, хитин имеет состав $C_{32}H_{54}O_{21}N_4$. О молекулярном весе хитина до сих пор ничего не известно.⁹

Хитин нерастворим в воде и в органических растворителях, а также в крепких щелочах и в медноаммиачном растворе. Он растворяется в концентрированной соляной кислоте и серной кислоте. Если осаждают его из раствора сейчас же после растворения, можно получить его обратно в химически неизменном или почти неизменном виде.¹⁰ По Ирвину,¹¹ характерно начальное вращение в концентрированной соляной кислоте (уд. вес = 1,160): $[\alpha]_D^{20} = -14,7^\circ$ (1,75%-ный раствор). По Золласу,¹² удельный вес хитина равен 1,398, показатель преломления = 1,550 до 1,557.

¹ D. H. Wester, Ar. 247, 4 (1909); ср. также J. Sollas, Proc. 79, 474 (1907); J. C. Irvine, Soc. 95, 565 (1909).

² Th. R. Offer, Bio. 7, 119 (1908); E. Löwy (Lenk), Bio 23, 50 (1910); H. Brach, B. 38, 475 (1912).

³ E. Scholl, M. 29, 1023 (1908).

⁴ E. Schmidt и E. Graumann, B. 54, 1866 (1921); ср. также E. Schmidt и A. Miermeister, B. 56, 1438 (1923).

⁵ Ср. также P. Schulze, Biol. Zentralbl. 42, 388 (1922); Wisselingsh, стр. 185.

⁶ R. O. Herzog, N 12, 958 (1924); ср. также оптические исследования о фибриллярной структуре животного хитина. W. Biedermann, Anatom. Anzeiger, 21, 485 (1902).

⁷ Ср. также P. Schulze, Sitzungsber. d. Ges. naturforschender Freunde, 8—10, стр. 135 и след. (1921); Biol. Zentralbl. 42, 388 (1922); Wisselingsh, стр. 185.

⁸ Сводку см. H. Brach, Bio. 38, 471 (1912).

⁹ C. L. Alsberg и C. A. Hedlom, Journ. biol. Chemistry, 6, 483—498 (1909), реф. у H. Brach, Bio. 38, 475 (1912).

¹⁰ G. Ledderhose, H. 2, 213 (1878); C. F. W. Krukenberg, Ztschr. Biol. 22, 480 (1887)

¹¹ J. C. Irvine, Soc. 95, 565 (1909).

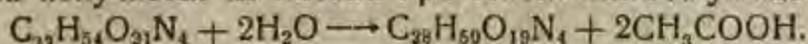
¹² I. Sollas, Proc. 79, 474 (1907).

Расщепление

Хитин дает различные продукты расщепления при действии разных гидролизующих агентов.

При действии крепких щелочей, особенно же при щелочной плавке,¹ хитин расщепляется с образованием уксусной кислоты и хитозана.

Состав хитозана, по Араки² и по Леви,³ $C_{28}H_{50}O_{19}N_4$. Следовательно, хитозан получается из хитина при отщеплении двух ацетильных групп:



Несмотря на энергичное воздействие, при котором получается хитозан он все же очень близок к хитину. Он не восстанавливает фелингову жидкость и, повидимому, вновь превращается в уксуснокислый эфир со свойствами хитина при действии уксусного ангидрида.²

Хитозан имеет особое значение в химии хитина, так как согласно прекрасной работе Фюрта и Руссо,⁴ его соли хорошо кристаллизуются. Фюрт и Руссо описали кристаллические хлористо- и бромистоводородные соли хитозана, Леви⁵ — сернокислую и фосфорнокислую соли; наконец Брунsvик⁶ рекомендует нитрат и хромат хитозана для целей микроскопического открытия хитозана. Благодаря открытию кристаллических солей хитозана, подведена твердая база под аналитическое определение состава этого соединения и тем самым — хитина.

Аморфный сам по себе хитозан показывает большую растворимость в разбавленных кислотах, чем хитин (в соляной кислоте и в органических кислотах). При применении концентрированных кислот осаждаются соответствующие, иногда трудно растворимые соли (сульфат трудно растворим также и в разведенной серной кислоте). В воде хитозан нерастворим.

В виду этих характерных свойств, а также в виду характерной цветной реакции с иодом и иодистым калием в слабо кислой среде, по Висселингу, хитозаном пользовались для доказательства присутствия хитина в клеточных мембранах.⁷

При действии концентрированных кислот хитин расщепляется более глубоко, чем щелочами. Основной реакцией расщепления является полный гидролиз хитина⁸ (или хитозана) до глюкозамина. Эта реакция была открыта Леддерхозе;⁹ при нагревании она протекает быстро; при применении концентрированной соляной кислоты получается до 92% хлоргидрата глюкозамина¹⁰ (от веса взятого хитина). По данным Браха,¹¹ хитин содержит 85,5% глюкозамина, откуда можно сделать вывод, что весь азот содержится в хитине в форме глюкозамина и что кроме этого азотсодержащего углевода в хитине не содержится никаких других углеводов. Леддерхозе также впервые наблюдал, что при полном гидролизе на ряду с глюкозамином образуется и уксусная кислота. Мы уже видели, что в щелочной среде отщепляются 2 молекулы уксусной кислоты на 4 атома азота. При количественном гидролизе в кислой среде получается, по Браху, 22,5% уксусной кислоты. Это соответствует приблизительно еще двум другим остаткам уксусной кислоты в хитине.

¹ Ср. таблицу D. H. Wester, Diss. Groningen, Bern 1909; Ztschr. f. Botanik, 2, 510 (1910).

² T. Araki, H. 20, 498 (1895).

³ E. Löwy (Lenk), H. 23, 60 (1910).

⁴ O. v. Fürth и M. Russo, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8, 163 (1906); ср. W. Armbracht, Blo 95, 111 (1919).

⁵ E. Löwy (Lenk), H. 23, 60 (1910).

⁶ H. Brunsvik, Bio. 113, 119 (1921).

⁷ Подробности доказательства присутствия хитина и хитозана см. у Wisselingh, стр. 176; Molisch, стр. 337.

⁸ T. Araki, H. 20, 498 (1895); ср. Ruget, C. r. 48, 792 (1859); P. Winterstein, B. 27, 3113 (1894).

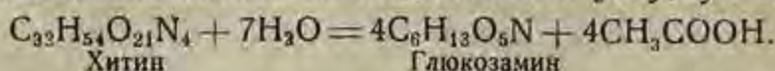
⁹ C. Ledderhose, B. 9, 1200 (1876); H. 2, 213 (1878); H. 4, 139 (1880).

¹⁰ E. E. Sundwik, H. 5, 388 (1881).

¹¹ H. Brach, Blo. 38, 485 (1912).

Таким образом в общем в хитине содержится по одной ацетильной группе на каждый атом азота. Хитозан содержит, следовательно, две ацетильных группы.

На основании распада хитина видно, что это вещество состоит из ацетилированных остатков глюкозамина. Предполагая, что суммарная формула Леви и Браха правильна, мы можем написать следующее уравнение гидролитического расщепления хитина на глюкозамин и уксусную кислоту:



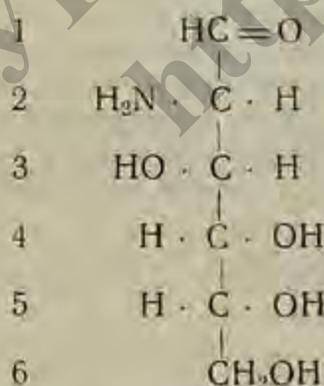
Френкель и Келли¹ получили при гидролизе хитина 70%-ной серной кислотой еще другие важные продукты расщепления, а именно N-ацетилглюкозамин и моноацетилдиглюкозамин.² N-ацетилглюкозамин был идентифицирован с препаратом, полученным синтетически,³ так что его строение вполне доказано. Предполагая, что во время гидролиза ацетильный остаток не перешел от кислорода к азоту, можно принять, что ацетильные остатки связаны в хитине с азотом.

Второй продукт расщепления — моноацетилдиглюкозамин — получается в аморфном виде; его однородность еще не была поэтому проверена, и его связь с хитином еще не вполне выяснена.

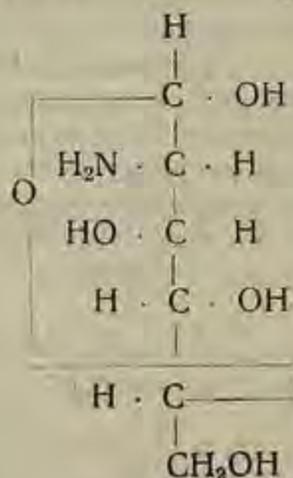
Наконец, была еще изучена перегонка хитина с цинковой пылью. При этом Каррер и Смирнов⁴ получили в перегоне вещество, из которого можно извлечь незначительное количество (несколько больше 1% от веса взятого хитина) производного пиррола, состава $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$. Это вещество, названное хитопирролом, при окислении азотистой кислотой превращается в малеиновую кислоту и норм.-гексиламин; отсюда, принимая во внимание суммарную формулу, можно придать хитопирролу строение 2-метил-1-н.-гексилпиррол (IV). Синтетически полученный 2-метил-1-н.-гексилпиррол не отличается по свойствам от хитопиррола, хотя идентификация не смогла быть точно выполнена за отсутствием кристаллизующихся солей.

Вопросы строения

Имеющийся до сих пор опытный материал еще недостаточен для составления полной структурной формулы хитина. В основу будущих более подробных исследований должна быть положена выясненная Э. Фишером и Лейхсом, а также Нейбергом формула глюкозамина.⁵



Глюкозамин
по П. Левену (I)



Глюкозамин
циклическая форма (II) ?

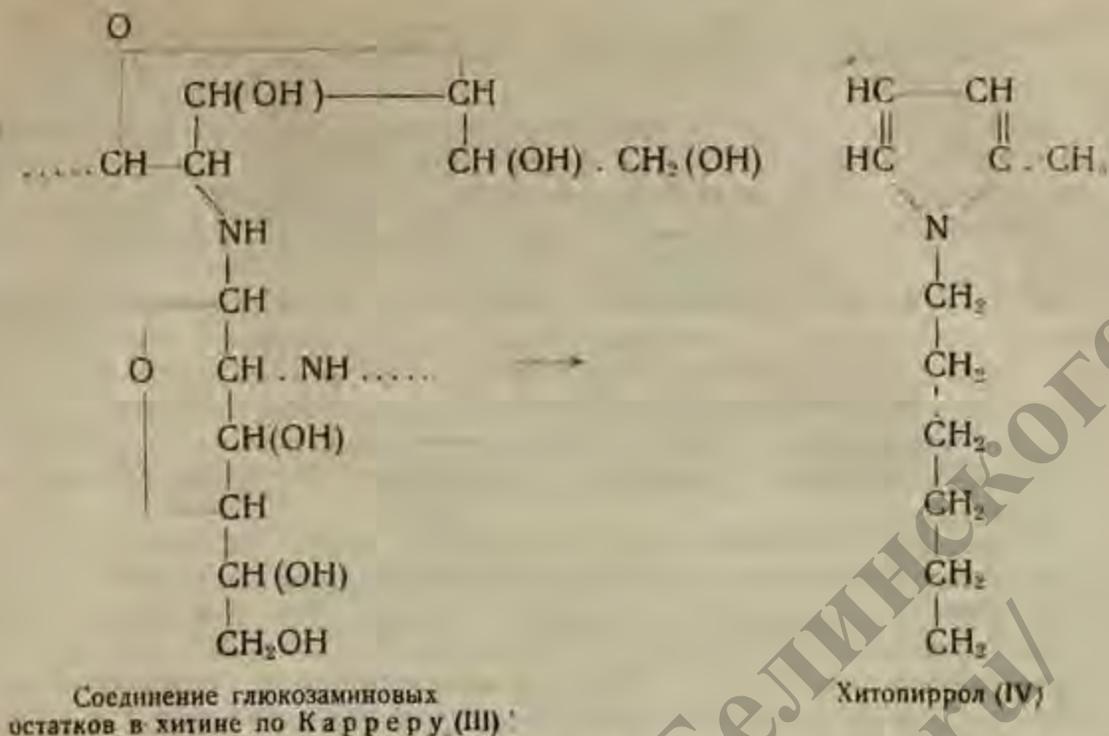
¹ S. Fränkel и A. Kelly, M. 23, 123 (1902).

² Cp. Th. R. Offer, Bio. 7, 123 (1908).

³ R. Breuer, B. 31, 2198 (1898).

⁴ P. Karrer и A. P. Smirnoff, Helv. 5, 832 (1922).

⁵ E. Fischer и H. Leuchs. B. 35, 37, 87 (1902); 36, 24 (1903); C. Neuberg, 35, 4009 (1902).



Вопрос о пространственном расположении NH_2 -групп у C_2 -атома, оставленный этими авторами открытым, пытался разрешить Левен,¹ сравнивая углы вращения пары эимерных глюкозаминовой и эпиглюкозаминовой кислот; он пришел к выводу, что аминогруппа соединена с C_2 по типу маннозы, но не глюкозы (II). Какой кислородный мостик имеет глюкозамин (в соответствии ли с маннозой, т. е. мостик 1, 5, или иначе)—еще неизвестно (III).

По второму вопросу о соединении остатков глюкозамина в хитине было высказано много различных мнений. Фюрт и Руссо,² а также Брач³ предполагают, что соединение глюкозаминовых молекул происходит без посредства азотных атомов, т. е. наподобие глюкозидных связей. Наоборот, Оффер,⁴ а также Каррер и Смирнов⁵ считают что глюкозные группы соединены между собой через аминогруппы (III). Каррер и Смирнов считают, что их представление подтверждается образованием из хитина хитопиррола, который, может быть, получается при превращении III→IV или другим подобным же способом.

Принимая во внимание жесткость условий реакции перегонки с цинковой пылью и очень малый выход хитопиррола, нельзя еще вынести окончательного решения и нужно обождать новых опытов.

Совершенно неизвестно число глюкозаминовых остатков в хитине. До сих пор еще нет возможности решить, построен ли хитин по типу мицеллярных углеводов, напр., целлюлозы, инулина и др., или же его строение приближается к белковым веществам; для последних различными исследователями в новейшее время было приведено много данных, указывающих на то, что белки являются высокомолекулярными соединениями, состоящими из многочисленных молекул аминокислот, амидоподобно соединенных друг с другом. Поэтому приведенные выше формулы и состав хитина и хитозана отнесены лишь к элементарным молекулам этих веществ, которые могут быть во много раз увеличены.

¹ P. A. Levene, Journ. biol. Chemistry, 36, 73 (1918); Bio. 124, 38 (1921); ср. также Каррет стр. 254, 255.

² O. v. Fürth и M. Russo, Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol., 8, 161 (1908).

³ H. Brach, Bio. 38, 468 (1911).

⁴ Th. R. Offer, Bio. 7, 117 (1907).

⁵ P. Karrer и A. P. Smirnoff, Helv. 5, 837 (1922).

9. Аналитическое определение сопутствующих углеводов

Выше мы пытались дать систематический обзор углеводов, сопутствующих целлюлозе, и оттенить то, что в этой области имеет существенное значение для будущих исследований; теперь мы изложим вкратце аналитические методы, которые были предложены для распознавания и количественного определения этих компонент клеточных стенок.

Наиболее надежным способом качественного и количественного определения какого-либо изучаемого углевода было бы выделение его из препаратов клеточных стенок и взвешивание в химически чистом состоянии. Но компоненты клеточных стенок отделяются друг от друга лишь с трудом и трудно получаются в чистом виде. Поэтому давно уже оказалось необходимым выработать способы непрямого определения компонент клеточных стенок в различных растениях.

Эти способы основываются на исследовании моноз, получающихся при гидролизе изучаемых углеводов. Эти моносахариды, как было указано выше, в известной мере характерны для исходных веществ, так, например, ксилоза для ксилана, манноза для маннана, галактоза для галактана и т. д.; таким образом определение маннозы, полученной при гидролизе, позволяет вывести заключение о природе первичного вещества, если даже оно имеется не в чистом виде.

Для определения моносахарида, получаемого при расщеплении, существуют два способа:

а) прямой способ препаративного выделения монозы или ее производных,

б) не прямой способ по измерению восстановительной способности медно-щелочного раствора или друг. реактивов, по образованию фурфурола, по определению угла вращения, по сбраживанию и т. д.

Оба способа имеют свои преимущества и недостатки. Прямое препаративное получение надежно, но длительно, особенно когда имеется смесь моносахаридов. Определение фурфурола выполняется удобно и позволяет быстро ориентироваться, содержатся ли в клеточных стенках пентозаны, или не содержатся. Но это определение не дает вполне определенного ответа, так, например, не позволяет различать между арабинозой и ксилозой, т. е. между арабаном и ксиланом и уроновыми кислотами (галактуроновою, глюкуроновою и др. кислоты). Кроме того определение это становится сомнительным, если исследуется смесь, содержащая мало пентозанов на ряду с большим количеством гексозанов (ср. стр. 78 и след.). Часто применяемый способ определения сахаристых веществ по их восстановительной способности дает надежные результаты только при изучении однородных препаратов. По величине восстановительной способности определяется содержание моносахарида в разбавленных растворах, но для этого должно быть известно, с какой монозой мы имеем дело. Аналогичные предпосылки необходимы при определении по величине угла вращения или при помощи брожения. Пользуясь щелочным раствором иода, можно определить альдозы в смесях с кетозами.

Для поверхностного ознакомления с каким-либо препаратом клеточной стенки полезно сделать сначала быстро выполнимое аналитическое определение фурфурола; для диагноза можно пользоваться также цветными реакциями, указанными на стр. 83. Только после этого можно приступать к препаративному выделению и подробному изучению моносахаридов, получающихся при гидролизе.

В дальнейшем мы подробно изложим оба способа и кратко опишем также определение таких продуктов расщепления, как галактуроновою и глюкуроновою кислоты, которые становятся все более важными для изучения химии клеточных стенок.

а. Препаративное получение моносахаридов и их производных

Если гидролизу подвергается однородный мицеллярный углевод, то во всех до сих пор описанных случаях получается только один вид моносахарида, который определяется по точке плавления, углу вращения и восстановительной способности. В таблице 3 приведена краткая сводка основных данных важнейших моноз, которые были до сих пор получены при гидролизе материалов из клеточных стенок. Данные эти могут быть значительно расширены, если принять во внимание большое число характерных производных.¹

ТАБЛИЦА 3

Свойства важнейших моносахаридов, получающихся при расщеплении мицеллярных углеводов

Вращательная способность (в состоянии равновесия)		Концентрация в %	Форма	Точка плавления	Озавон т. плав.
$[\alpha]_D^{20}$ в воде					
d-Ксилоза	+ 18,10° ²	0,866	α	153° ³	159°—160° ⁴
l-Арабиноза	+106,54° ⁵	5,00	β	158,5°—159,5° ⁶	166° ⁷
d-Арабиноза	-105,1° ⁶	9,43	β	158,5°—159,5° ⁶	—
Фукоза	- 75,6° ^{8,9}	8,817	α	145° ⁹	178° ⁹
l-Рамноза	+ 9,43° ¹⁰	5 до 45	α	122°—126° ¹¹	180° ¹²
			(безвод.)		
d-Глюкоза	+ 52,76° ¹³	4,5	α	146°—147° ¹⁴	205° ¹⁵
			β	148°—150° ¹⁶	205°
d-Манноза	+ 14,25° ¹⁷	2	α	133° ¹⁸	205°
			β	132°	205°
d-Галактоза	+ 80,72° ¹⁹	5,603	α	между 161° ²⁰ и 170°	188° ²¹
d-Фруктоза	- 90,46° ²²	4,5	β	95° ²³	205°

Но лишь в самых редких случаях приходится иметь дело с однородными препаратами клеточной стенки. Каждый природный материал клеточной стенки содержит всегда несколько углеводных компонент, при гидролизе которых всегда получается смесь нескольких моноз; для определения исход-

¹ Ср. монографии по химии углеводов В. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate; 3 изд., Лейпциг, 1914, а также Н. Pringsheim, Zuckerchemie, Лейпциг, 1925.

² Н. Grossmann и F. L. Bloch, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **62**, 19 (1912).

³ I. Voeseken и H. Couvert, R. **40**, 366 (1921).

⁴ W. E. Stone и D. Lotz, B. **24**, 1658 (1891).

⁵ O. y. Faber, Diss. Göttingen 1899; Z. angew. **12**, 962 (1899).

⁶ O. Ruff, B. **32**, 554 (1899).

⁷ P. A. Levene и F. B. La Forge, Journ. biol. Chemistry **20**, 429 (1915).

⁸ I. A. Widstoe и В. Tollens, B. **33**, 141 (1900).

⁹ E. Votocek, B. **37**, 3861 (1904); В. Tollens и F. Rorive, B. **42**, 2009 (1909).

¹⁰ W. Schmelke В. Tollens, A. **271**, 64 (1892).

¹¹ E. Fischer, B. **28**, 1162 (1895).

¹² E. Fischer и J. Tafel, B. **20**, 1092 (1877).

¹³ Н. Grossmann и F. L. Bloch, l. c. стр. 41.

¹⁴ O. Hesse, A. **277**, 304 (1893); R. Behrend, A. **353**, 108 (1907).

¹⁵ E. Fischer, B. **41**, 75 (1908).

¹⁶ R. Behrend, A. **313**, 108 (1907).

¹⁷ E. Abderhalden, Biochem. Handlexikon, т. 2, стр. 343.

¹⁸ P. A. Levene, Journ. biol. Chemistry **57**, 329 (1923).

¹⁹ Н. Grossmann и F. L. Bloch l. c. стр. 31.

²⁰ Ср. указания у Абдерхальдена. Bloch. Handlexikon, т. 2, стр. 351, (1911).

²¹ E. Fischer, B. **41**, 76 (1908).

²² Н. Grossmann и F. L. Bloch, l. c. стр. 49.

²³ Jungfleisch и Lefranc, C. r. **93**, 549 (1881).

ного вещества необходимо поэтому разделение образовавшихся моносахаридов. Разделение затрудняется¹ зачастую тем, что изучаемые монозы часто мало отличаются друг от друга по растворимости; особенные трудности возникают, когда имеются очень небольшие количества сахаристых веществ. В этом случае пользуются для разделения производными моноз, имеющими возможно более различную растворимость; после разделения из производных выделяются чистые монозы, которые подвергаются дальнейшему изучению. Мы изложим здесь вкратце способы разделения наиболее часто встречающихся смесей² моносахаридов.

В продуктах гидролиза препаратов клеточных стенок встречаются следующие важнейшие моносахариды: l-ксилоза, l-арабиноза, фукоза, l-рамноза, d-глюкоза, d-манноза, d-галактоза и наконец d-фруктоза (моноза, получающаяся при расщеплении инулина и природных полисахаридов вроде тростникового сахара, раффинозы и др.).

Для разделения этих моносахаридов пользуются гидразонами или озазонами, растворимость которых отличается сильнее, чем растворимость самих моноз; иногда пользуются также продуктами окисления, т. е. соответствующими сахарными кислотами. Наиболее употребительно разделение и определение моноз в виде гидразонов, так как этот способ позволяет выделять моносахариды в чистом состоянии и охарактеризовать их подробнее дальнейшими реакциями или же в форме других производных.³ Гидразоны часто выделяются количественно; в этом случае по выходу гидразона можно определить количество изучаемого моносахарида.

Недавно Шмидт, Трефц и Шнегг⁴ выработали новый способ количественного определения галактозы в присутствии других гексоз при помощи избирательного брожения.

Разделение и определение моноз, получаемых при гидролизе, в виде гидразонов и озазонов

На ряду с другими исследователями, Воточек и Вондрачек⁵ произвели систематические опыты выделения некоторых из вышеперечисленных моносахаридов с помощью ароматических гидразинов. Они советуют сперва получить предварительные данные о роде моносахаридов, содержащихся в препарате, который исследуется чаще всего в виде сиропа, и решить, имеются ли в смеси гексозы и пентозы, гексозы и метилпентозы, пентозы и метилпентозы; они рекомендуют пользоваться при этом цветными реакциями (ср. стр. 83), фурфуроловой пробой (ср. стр. 78 и след.) и т. п. После такого предварительного ознакомления определяют в отдельной пробе содержание моноз по восстановительной способности относительно фелинговой жидкости.⁶ Другую пробу разбавляют водой до 5%-ного содержания сахаристых веществ; к раствору

¹ Исключением является только рамноза, которая, благодаря прекрасной кристаллизационной способности, выкристаллизовывается даже из смеси с другими монозами, например, из спиртовых растворов.

² Мы, конечно, не можем полностью охватить все способы разделения моносахаридов, имеющие значения для изучения клеточных стенок и за дальнейшими подробностями отсылаем к соотв. тетвующей литературе. A. W. vander Haar, *Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosacchariden und Aldehydsäuren*, изд. Gebr. Borntraeger, Berlin 1920. G. Zemplén в книге Абдерхальдена: *Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden*, отд. I, ч. 5, Berlin-Wien, 1922, стр. 34 и след.; L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart, 1914.

³ Прекрасный обзор о производных изучаемых здесь моноз опубликован Tollen's'ом: *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, Leipzig 1914, а также у L. Rosenthaler: *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart, 1914 стр. 72 и след.

⁴ E. Schmidt, F. Trefz и H. Schnegg, B, 59, 2635 (1926); ср также A. W. vander Haar, *Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosacchariden und Aldehydsäuren*, изд. Gebr. Borntraeger, Berlin 1920, стр. 109 и след.

⁵ D. Votocek и R. Vondracek, B, 37, 3854 (1904).

⁶ См. изложенное на стр. 77.

добавляют примерно эквивалентное количество подходящего гидразина (в случае необходимости — в уксуснокислой среде); выделяющийся гидразон отсасывают и к маточному раствору добавляют другой гидразин для превращения в гидразон или озазон другого присутствующего моносахарида. В некоторых случаях удается подобным же образом выделить из второго маточного раствора третью монозу.

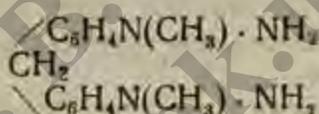
Таким путем можно отделить маннозу в виде характерного, трудно растворимого фенолгидразона, с т. пл. 204°—205°;¹ в маточном растворе можно открыть d-галактозу в виде метилфенилгидразона² с т. пл. 188°. Если смесь содержит еще глюкозу, то последняя может быть выделена из маточного раствора при нагревании в виде глюкозазона, очень трудно растворимого в ацетоне, имеющего после перекристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 206°.

Подобным же образом можно открыть арабинозу в смеси с глюкозой или маннозой в виде метилфенилгидразона с т. пл. 160°.

l-Арабиноза легко выделяется в виде трудно растворимого дифенилгидразона и в этом виде может быть отделена от ксилозы,³ что имеет практическое значение,⁴ и галактозы.⁵ Дифенилгидразон l-арабинозы⁶ имеет т. пл. 218°, кристаллизуется в виде тонких иголок, трудно растворим в 60% спирте. Дифенилгидразон l-ксилозы⁷ имеет т. пл. 128° и кристаллизуется из 40% спирта в виде блестящих светложелтых пластинок.

Можно разделить смесь l-арабинозы и l-ксилозы, также пользуясь соответствующими бензилфенилгидразонами.⁸

Ценным производным гидразина, пригодным для разделения моноз, получающихся при гидролизе, является также ди-[фенил-N-метилгидразин]-метан,⁹ рекомендованный Брауном.¹⁰



Этот гидразин почти не реагирует с кетозами, быстро и сразу реагирует с арабинозой, рамнозой, галактозой и маннозой; с глюкозой же и с ксилозой он реагирует с трудом. Таким образом можно отделить рамнозу от глюкозы и ксилозы. Для определения рамнозы в смеси с глюкозой можно воспользоваться тем, что озазон рамнозы легко растворим в ацетоне, озазон же глюкозы очень трудно растворим.

Существует, следовательно, достаточное количество возможностей для разделения различных моноз. В зависимости от состава изучаемой смеси моносахаридов можно путем предварительных проб выбрать наиболее подходящий способ.

¹ R. Behrend и A. Hofmann, A. 366, 286 (1909); см. также E. Fischer и J. Hirschberger, B. 21, 1805 (1888).

² E. Votoček и R. Vondraček, B. 37, 3855 (1904); W. A. v. Ekenstein и C. A. Lobry de Bruyn, Rec. 15, 225 (1896).

³ C. Neuberg и J. Wohlgemuth, H. 35, 40 (1902) о разделении ксилозы и арабинозы при помощи β-нафтилгидразина см. у A. Hilger и S. Rothenfusser, B. 35, 4444 (1902).

⁴ Другие способы распознавания ксилозы и арабинозы с помощью соответствующих гидразонов и озазонов см. L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1914, стр. 184 и 186.

⁵ E. Votoček и R. Vondraček, B. 37, 3856 (1904); о разделении галактозы и арабинозы с помощью β-нафтилгидразина, см. A. Hilger и S. Rothenfusser, B. 35, 1843 (1902).

⁶ C. Neuberg, B. 33, 2253 (1900); ср. также B. Tollens и A. Maurenbrecher, B. 38, 500 (1905).

⁷ C. Neuberg и J. Wohlgemuth, l. c.

⁸ O. Ruff и G. Ollendorf, B. 32, 3234 (1899); ср. также C. Neuberg, B. 33, 2249 (1900).

⁹ J. v. Braun, B. 41, 2171 (1908); 43, 1501, 1502 (1910).

¹⁰ Получение см. у J. v. Braun, B. 41, 2172 (1908).

Весьма важно регенерировать моносахарид из выделенного гидразона для дальнейшей характеристики его (ср. таблицу 3 на стр. 73). Для этой цели можно применить по Э. Фишеру и Хиршбергеру,¹ какую-нибудь кислоту, напр., соляную, или же можно воспользоваться бензальдегидом, по Херцфельду,² или применить прекрасный формальдегидный способ Руффа и Оллендорфа.³

Разделение и определение моноз при помощи окисления до соответствующих сахарных кислот

Этот метод не находит широкого применения и употребляется главным образом для определения галактозы. Она настолько легко окисляется при помощи крепкой азотной кислоты⁴ или брома⁵ до слизиевой кислоты, что этой реакцией пользовались при определении галактозы в многочисленных случаях анализа клеточных стенок, которые ее содержат.

Слизевая кислота трудно растворима в холодной воде, но легко растворяется в разбавленных щелочах в аммиаке, так что легко распознается как таковая при окислении сахарных сиропов или растительных препаратов. Слизевая кислота оптически недействительна и представляет собою микрокристаллический порошок, который разлагается при быстром нагревании около 213°.⁶

Образование слизиевой кислоты еще не дает несомненного указания на присутствие галактозы; часто встречающаяся в клеточных стенках галактуроновая кислота также дает при тех же условиях слизиевую кислоту, как было упомянуто уже на стр. 53 (о специальной реакции для открытия галактуроновой кислоты см. на стр. 88). Получение слизиевой кислоты является, следовательно, лишь предварительной пробой, которая должна быть дополнена выделением моносахарида в виде одного из его характерных гидразонов.

Слизевая кислота получается из галактозы с выходом около 75%⁷ и может быть легко и полностью выделена; это дает возможность судить по выходу слизиевой кислоты о приблизительном количестве галактозы или о количестве содержащих ее полисахаридов.

Глюкоза также может быть открыта окислением до сахарной кислоты и выделением последней в виде трудно растворимой кислой калиевой соли.⁸ Впрочем, по Людке,⁹ этот метод непригоден для открытия малых количеств глюкозы в смесях с большими количествами других сахаристых веществ. Поэтому отрицательный результат реакции не говорит еще о безусловном отсутствии глюкозы. Реакция образования сахарной кислоты не дает надежного указания на присутствие глюкозы, так как d-глюкуроновая кислота в тех же условиях также дает сахарную кислоту.

Ксилоза окисляется бромом в водном растворе в ксилоновую кислоту и легко определяется в смеси с другими монозами в виде трудно растворимой кристаллической двойной соли с бромистым кадмием;¹⁰ арабиноза в тех же условиях не дает кристаллического соединения.

¹ E. Fischer и J. Hirschberger, B. 22, 366 (1889).

² A. Herzfeld, B. 28, 442 (1895); ср. также E. Fischer, A. 288, 145 (1895).

³ O. Ruff и G. Ollendorf, B. 32, 3234 (1899).

⁴ Fr. Nölle, A. 2, 93 (1832); H. Fudakowski, B. 9, 42 (1876); A. Müntz, C. r. 94, 453 (1882); A. ch. [5] 26, 121 (1882); C. r. 102, 624 (1886); A. ch. [6] 10, 566 (1887); E. Steiger, B. 19, 829 (1886); E. Schulze и E. Steiger, B. 20, 291 (1887); E. Steiger, H. 11, 373 (1887); E. Schulze, E. Steiger и W. Maxwell, H. 14, 227 (1890); E. Schulze и N. Castoro, H. 37, 47 (1903); E. Schulze, H. 21, 392 (1896) и многие другие.

⁵ F. Ehrlich, Deutsche Zuckerind. 49, 1046 до 1057 (1924); C. 1924, II, 2797; H. Gaertner, Ztschr. d. Ver. Deutsch. Zuckerind. 69, 233 (1919); C. 1919, IV, 578.

⁶ W. H. Kent и B. Tollens, A. 227, 230 (1885).

⁷ W. A. Kent и B. Tollens, A. 227, 222 (1885); R. Creydt и B. Tollens, A. 232, 205 (1886); P. Rischbiet и B. Tollens, A. 232, 185 (1886); ср. также Tollens, стр. 301.

⁸ R. Gans и B. Tollens, A. 249, 219 (1888); R. Gans, W. E. Stone и B. Tollens, B. 21, 2148 (1888); ср. также A. W. van der Haar, Anleitung и т. д., стр. 100.

⁹ M. Lüdtke, A. 456, 223 (1927).

¹⁰ G. Bertrand, B. [3] 5, 556 (1891); 7, 501 (1892); C. A. Browne jr. и B. Tollens, B. 35, 1460 (1902); E. Heuser и L. Brunner, J. pr. 104, 280 (1922).

б. Косвенные определения моноз, получающихся при гидролизе

Определение по величине восстановительной способности

Как уже было упомянуто выше, определение количества моноз по восстановительной способности возможно лишь при наличии однородного препарата. Поэтому метод применим при исследовании лишь тех препаратов клеточных стенок, в которых вид моносахарида был уже качественно определен вышеописанными методами, при чем не было обнаружено присутствие других моноз. Метод имеет значение только для количественного определения и применяется в тех случаях, когда особенно затруднительно выделение сахара в чистом виде из продуктов гидролиза. Часто им пользуются в виде дополнения при весовом определении моносахаридов в виде их труднорастворимых соединений, или же при поляриметрическом определении их.

Метод основан на наблюдении, сделанном впервые Сокслетом,¹ что каждая моноза при вполне определенных условиях имеет свою характерную величину восстановительной способности; эта величина может быть измерена по количеству выделившейся закиси меди.

Наиболее употребительны методы, предложенные Аллином,² далее Бертраном³ и, наконец, Бангом.⁴ По Аллину, выделившаяся закись меди определяется как таковая весовым путем, по Бертрану, она превращает окисное серноокисное железо в закисное, и последнее титруется перманганатом, по Бангу, закись меди превращается в закисную роданистую медь, и избыточную окись меди титруют гидросиламином.⁵

Ниже приведены величины восстановительной способности маннозы, галактозы, арабинозы и ксилозы в процентах от восстановительной способности глюкозы: определение производилось по методу Бертрана для различных концентраций сахара.⁶ В смесях моносахариды взаимно влияют друг на друга.

ТАБЛИЦА 4

Восстановительная способность различных моносахаридов относительно Фелинговой жидкости по Бертрану

мг сахара в 20 см ³ раствора + + 40 см ³ раствора Бертрана	Манноза	Галактоза	Арабиноза	Ксилоза
10	101,5	94,6	103,9	98,5
50	100,5	95,6	105,5	100
100	100,9	97,6	106,8	101,5

Подробности метода см. у Абдерхальдена, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, отд. I, ч. 5, стр. 150, 174 и 186.

Вильштеттер и Шудель⁷ нашли метод различения альдоз (напр., глюкозы, маннозы, галактозы) от кетоз, напр., фруктозы; метод основан на применении щелочного раствора гипоиодита и позволяет быстро и количественно определять альдогексозы в смеси с фруктозой. Метод был позднее несколько изменен⁸ Ауэрбахом и Бодлендером⁹ (содово-щелочная среда), при применении его должны быть точно соблюдены определенные условия. Подробности см. в оригинальной литературе.

¹ F. Soxhlet, J. pr. 21, 289 (1880).

² F. Allihn, J. pr. 22, 56 (1890); ср. также H. Ost B. 23, 3003 (1890).

³ G. Bertrand, Bl. (3) 35, 1285 (1906).

⁴ I. Bang, Bio. 2, 271 (1907).

⁵ Ср. также J. M. Kolthoff, Ch. Ztg. 42, 609 (1918); G. Bruns, Ch. Ztg. 42, 301 (1908)

⁶ Bertrand-Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique 1910, стр. 67

⁷ R.-Willstätter и G. Schudel, B. 51, 780 (1918).

⁸ F. Auerbach и E. Bodländer, Z. Angew. 36, 602 (1923).

⁹ Ср. также R. Kuhn и R. Heckscher, H. 160, 132 (1926); M. Lüdtkе, A. 456, 219 (1927).

Определение моноз, получающихся при гидролизе, при помощи превращения их в фурфурол

При действии нагретых кислот ксилоза и арабиноза превращаются в фурфурол, фукоза и рамноза в метилфурфурол, глюкоза, манноза, галактоза и особенно фруктоза — в ω -оксиметилфурфурол.¹ Реакцию следует проводить в струе водяного пара, который быстрее уносит образующийся фурфурол и тем самым предохраняет его от разрушительного действия нагретых кислот. В случае пентоз и метилпентоз реакция протекает очень быстро, то же относится к кетогексозам, напр., к фруктозе; альдогексозы реагируют значительно медленнее. Реакция пригодна поэтому для определения пентоз и метилпентоз и неприменима для определения глюкозы, маннозы и галактозы.

Большая реакционная способность фурфурилов позволяет определять их в виде характерных продуктов конденсации; таким образом мы имеем возможность доказать присутствие пентоз даже в том случае, когда количество их или исходных для них веществ незначительно.

Метод был разработан Толленсом и его сотрудниками и был позднее неоднократно изменен другими химиками; он был применен при исследовании самых разнообразных растений и дал бесчисленное количество указаний о присутствии пентозанов и метилпентозанов. Перед подробным описанием метода мы особенно подчеркнем его недостатки.

Фурфурол образуется как из арабинозы, так и из ксилозы; поэтому, как уже было выше отмечено, невозможно различать между обоими моносахаридами по результату фурфуриловой реакции. То же относится и к метилпентозам. Поэтому по образованию фурфуриола или метилфурфуриола можно судить лишь о присутствии в испытуемом материале веществ, дающих при гидролизе пентозы или метилпентозы.

Далее, при непрямом определении фурановых производных следует не забывать, что фурфурол образуется также при обработке кислотами и таких веществ, которые не являются пентозанами.² Это относится, в первую очередь, к глюкуроновой и галактуроновой кислотам (см. стр. 72). Галактуроновая и повидимому и глюкуроновая кислоты³ широко распространены в материалах клеточных стенок, как существенные составные части пектиновых кислот. Поэтому отпадает возможность точного распознавания без выделения в чистом виде самих продуктов гидролиза. Можно с уверенностью сказать, что все предыдущие выводы о содержании пентоз стали сомнительными ввиду установления факта образования фурфуриола из альдегидокислот. В подобных случаях можно вывести заключение лишь в общей форме о присутствии веществ, образующих фурфурол.

Эта неопределенность полученного результата сильно ограничивает ценность данного исследовательского метода, она снижается еще значительно более в результате ряда других неопределенностей.

Оказалось, что выделяющиеся продукты конденсации фурфуриола с флороглюцином далеко не столь типичны, чтобы иметь возможность с уверенностью выделить и разделить их. Между тем Толленс и его сотрудники рекомендуют получение в первую очередь именно этих соединений. Во-первых, разделение продуктов конденсации фурфуриола и метилфурфуриола оказывается весьма затруднительным, если присутствуют продукты конденсации оксиметилфурфуриола, образующегося из углеводов, дающих при расщеплении глюкозу, маннозу и галактозу (т. е. из целлюлозы, крахмала, маннана, галактана и др.). В этом случае в фурфуриоловом осадке содержатся также продукты, образо-

¹ W. A. van Ekenstein и J. J. Blanksma, B. 43, 2357 (1910); H. J. H. Fenton и F. Robinson, Soc. 95, 1338 (1909). Т. пл. чистого безводного ω -оксиметилфурфуриола равна 35°, T. Reichstein, Helv. 9, 1066 (1926).

² Ср., напр., F. Mann, M. Krüger и B. Tollens, Z. Angew. 9, 44 (1896).

³ C. G. Schwalbe, Z. Angew. 31, 51 (1918); C. G. Schwalbe и G. A. Feldtmann, B. 58, 1536 (1925); ср. также F. Ehrlich и R. v. Sommerfeld, Bio. 168, 279, 280 (1926); F. Ehrlich и Fr. Schubert, Bio. 169, 27, 28 (1926).

вавшиеся из оксиметилфурфурола.¹ С другой стороны, флороглюцин может осадить и такие вещества,² которые ничего общего не имеют с фурфуролом и метилфурфуролом; выхода продукта из фурфурола и метилфурфурола оказываются в этом случае совершенно неверными. Наконец, оказалось,³ что фурфурол может образоваться из оксиметилфурфурола; поэтому необходимо везде считаться с возможностью образования найденного фурфурола из углеводов, построенных из глюкозы, напр., из самой целлюлозы. Если обратить внимание на эти неточности, на которые указывали в разное время различные исследователи, то можно прийти к убеждению, что не прямое определение компонент клеточных стенок производных от пентоз и метилпентоз вообще не внушает к себе доверия. В сомнительных случаях нельзя обойтись без прямого определения, т. е. без препаративного изолирования моноз, получающихся при гидролизе, и особенно без выделения самих исходных веществ, являющихся источником их образования.

В дальнейшем мы все же даем краткое описание метода, так как при соблюдении вполне определенных условий метод имеет несомненное практическое значение, напр., для определения древесных пород. Кроме того он все же дает кое-какие данные для суждения о составе материалов клеточных стенок.

Качественное определение фурфурола

Ниже мы даем в первую очередь описание продуктов превращения фурановых производных, которые имеют особое значение для качественного определения, особенно если фурановые производные находятся в незначительном количестве. В связи с этим мы опишем затем обычный способ количественного определения.

Как уже было указано, образование ω -оксиметилфурфурола из гексоз или из углеводов, образующих гексозы, идет значительно медленнее, чем образование фурфурола и метилфурфурола из пентоз или их исходных веществ. Но все же следует обратить внимание на образование ω -оксиметилфурфурола, упоминавшееся на предыдущей странице⁴ и считаться с ним особенно в тех случаях, когда углеводы, образующие гексозы, находятся в значительно большем количестве, чем пентозаны и метилпентозаны. Поэтому оказалось необходимым остановиться также на продуктах превращения ω -оксиметилфурфурола, хотя они имеют меньшее значение для характеристики исходных веществ.

Продукты конденсации и цветные реакции фурфурола, метилфурфурола и ω -оксиметилфурфурола

Фурфурол и его аналоги, как альдегиды, близкие к ароматическим альдегидам, дают характерные продукты конденсации с многочисленными соединениями. В подходящих растворителях образуются продукты конденсации с аммиаком, анилином, гидразинами, барбитуровой кислотой, фенолами (особенно с резорцином и флороглюцином). Часть продуктов конденсации хорошо кристаллизуется и имеет характерные т. пл.; они трудно растворимы и часто имеют характерную окраску. Из числа продуктов конденсации приобрели особое значение для отделения и аналитического определения продукты конденсации трех фурановых производных с флороглюцином, хотя именно эти продукты имеют очень неудобные свойства и совершенно невыясненное строение.

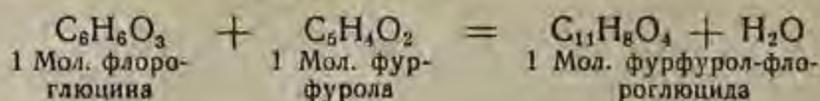
¹ Ср. F. Lenze и сотрудники, J. pr. 101, 213 (1922); E. Heuser, Cell. 5, 47 (1924).

² Fraps, Am. 25, 201 (1901); R. Jäger и E. Unger, B. 35, 4441 (1902); W. Schmeil, Zellstoff u. Papier 1, 153 (1921); E. Hägglund и F. W. Klingstedt, Cell. 5, 58 (1924); F. W. Klingstedt, Z. anal. Ch. 66, 129 (1925); E. Hägglund и T. Rosenquist, Bio. 179, 376 (1926); K. Freudenberg и M. Harder, B. 60, 581 (1927).

³ E. Erdmann, B. 43, 2394 (1910); W. Gierisch, Cell. 6, 67 (1925); ср. также G. de Chalmot, Am. 15, 276 (1893); ср. также J. Kiermayer, Ch. Z. 19, 1004 (1895).

⁴ W. Alberda van Ekenstein и J. J. Blankma, B. 43, 2356 (1910).

Предполагается, что образование продуктов конденсации с флороглюцином идет по следующему уравнению: ¹



Для получения более или менее постоянного состава продукта конденсации необходимо, чтобы при осаждении не было переидено определенное соотношение альдегида и флороглюцина.

Фурфурол-флороглюцид получается в присутствии соляной кислоты в виде трудно растворимого черно-зеленого порошка, строение и однородность которого еще не выяснены. Он гигроскопичен и окисляется уже при длительном нагревании до 100° на воздухе. Эти свойства должны быть приняты во внимание при количественном определении фурфурола. Фурфурол-флороглюцид нерастворим в спирте.

Аналогично фурфуролу, метилфурфурол также дает продукт конденсации с флороглюцином. ² Метилфурфурол-флороглюцид — в противоположность темноокрашенному фурфурол-флороглюциду — окрашен в красный цвет киновари и растворяется в этиловом спирте; растворимостью его в спирте пользуются при анализе для разделения фурфурола и метилфурфурола. ³ Метилфурфурол-флороглюцид также аморфен, гигроскопичен и чувствителен к кислороду. Для получения метилфурфурол-флороглюцида постоянного состава также необходимо придерживаться определенных границ соотношения альдегид: флороглюцин.

Подобно фурфуролу и метилфурфуролу ω-оксиметилфурфурол тоже дает трудно растворимый в воде продукт конденсации. Оксиметилфурфурол-флороглюцид ⁴ получается в виде красного осадка при действии альдегида на раствор флороглюцина в соляной кислоте; раствор окрашивается при этом в цвет киновари. Осадок был недавно подробно изучен Клингштедтом, ⁵ который показал, что осадок неоднороден и является смесью растворимых и нерастворимых в спирте продуктов. Это обстоятельство может привести в присутствии ω-оксиметилфурфурола к значительным ошибкам при разделении и определении фурфурола и метилфурфурола посредством флороглюцидов, отличающихся друг от друга растворимостью в спирте.

Гораздо более подходящими для сравнения фурфурола, метилфурфурола и ω-оксиметилфурфурола являются кристаллические продукты конденсации, обладающие определенной точкой плавления. К подобным продуктам относятся в первую очередь, продукты конденсации с аммиаком, ⁶ фенилгидразином, паранитрофенилгидразином, семикарбазидом, семиоксамазидом и смешанным амидгидразидом щавелевой и барбитуровой кислот.

Гидрофурамид, ⁷ т. пл. 117°.

Фенилгидразон фурфурола, ⁸ бесцветные тонкие листочки, т. пл. 97 — 98°.

Нитрофенилгидразон фурфурола, ⁹ светлокрасные кристаллы, т. пл. 127°.

Семикарбазон фурфурола, ¹⁰ т. пл. 202 — 203°.

¹ E. Hotter, Ch. Z. 17, 1743 (1893); C. Counciler, Ch. Z. 18, 966 (1894); B. Welbel и S. Zeisel, M. 16, 283 (1895); R. Jäger и E. Unger, B. 35, 4440 (1902); W. Goodwin и B. Tollens, B. 37 315 (1904)

² E. Votoček, B. 30, 1195 (1897).

³ W. B. Elliot и B. Tollens, B. 38, 492 (1905).

⁴ A. Muther и B. Tollens, B. 37, 304 (1904); F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 134, 137 (1925).

⁵ F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 (1925); ср. также W. Gierisch, Cell. 6, 61, 81 (1925).

⁶ K. Bieler и B. Tollens, A. 258 117 (1890).

⁷ K. Schiff, B. 10, 1188 (1877); K. Bieler и B. Tollens, A. 258, 117 (1890).

⁸ E. Fischer, B. 17, 574 (1884).

⁹ F. Feist, B. 33, 2098 (1900).

¹⁰ G. Knöpfer, M. 31, 95 (1910); 32, 758 (1911); L. Wolff, A. 394, 101 (1912).

Семноксамазон фурфурола,¹ нерастворимый белый порошок, т. пл. с разложением 264°.

Фурал-барбитуровая кислота,² нерастворимый, аморфный, желтый осадок, темп. разложения выше 280°.

Метилгидрофурамид³, т. пл. 86°—87°.

Фенилгидразон⁴, α -метилфурфурола т. пл. 147—148°.

p-Нитрофенилгидразон,⁵ α -метилфурфурола, яркокрасный осадок, т. пл. 130°.

Семикарбазон⁶ α -метилфурфурола, т. пл. 210—211°.

α -Метилфурал-барбитуровая кислота,⁷ иголки, собранные в друзы, и желтые листочки; окраска листочков несколько темнее, чем окраска осадка фурал-барбитуровой кислоты, т. пл. с разложением выше 260°.

Фенилгидразон⁸ ω -оксиметилфурфурола, светложелтые иголки, т. пл. 140°.

p-Нитрофенилгидразон⁹ ω -оксиметилфурфурола-темнокрасные кристаллы (из спирта), т. пл. 185° с разложением.

Семикарбазон¹⁰ ω -оксиметилфурфурола-бесцветные кристаллы, мало растворимые в холодной воде, т. пл. 194°—195° с разложением.

Семноксамазон,¹¹ ω -оксиметилфурфурола, трудно-растворимые в воде белые иголки, т. пл. 235—236° с разложением.

ω -Оксиметилфурал-барбитуровая кислота,¹² в солянокислой среде оранжевый или желто-коричневый осадок.

Перечисленные выше продукты конденсации дают возможность различить друг от друга три фурановых производных, даже если они содержатся в незначительном количестве.

Если имеется смесь фурановых производных, то было бы правильнее всего перевести их в различно растворимые продукты конденсации, затем разделить их и характеризовать по т. пл. и по т. пл. смешанной пробы. К сожалению, почти все продукты конденсации, пригодные для разделения, мало пригодны для характеристики, и поэтому достоверность качественного определения совершенно неудовлетворительна. Если имеется только смесь фурфурола и метилфурфурола, то разделение производят пользуясь указанием Воточек¹³ о нерастворимости¹⁴ в спирте флороглюцида фурфурола и растворимости флороглюцида метилфурфурола. Флороглюциды не обладают характерными свойствами, вроде т. пл., формы кристаллов и т. п., поэтому часто один факт существования растворимой в спирте части служит доказательством присутствия метилфурфурола. Доказательство это может быть подкреплено известными цветными реакциями¹⁵ и спектрохимическим контролем.¹⁶

Если смесь содержит на ряду с фурфуролом и метилфурфуролом также ω -оксиметилфурфурол, то по новейшим данным¹⁷ флороглюцидный метод совершенно непригоден, так как продукт конденсации ω -оксиметилфурфурола с флороглюцином частично нерастворим в спирте; он остается смешанным частью к фурфурол-флороглюциду, частью к метилфурфурол-флороглюциду.

¹ W. Kerr и K. Unger, B. 30, 590 (1897).

² M. Conrad и K. Reinbach, B. 34, 1343 (1901).

³ H. V. Hill, B. 22, 607 (1889); O. Bieler и B. Tollens, A. 256, 123 (1890).

⁴ H. Masson, C. r. 149, 795 (1909); H. V. Hill, B. 22, 607 (1889).

⁵ F. Feist, B. 33, 2098 (1900).

⁶ H. Masson, C. r. 149, 795 (1909).

⁷ K. Fromherz, H. 50, 242 (1906 07).

⁸ J. Kiermayer, Ch. Z. 19, 1003 (1895); B. 28, реф. 786 (1895); E. Erdmann, B. 43, 2396 (1910); W. Alberda van Ekenstein и J. J. Blanksma, Chem. Weekbl. 6, 217 (1909); 7, 387 (1910); B. 43, 2358 (1910); T. Reichstein, Helv. 9, 1068 (1926).

⁹ W. Alberda van Ekenstein и J. J. Blanksma, Chem. Weekbl. 6, 217 (1909).

¹⁰ J. J. Blanksma, Rec. 29, 403 (1910); T. Reichstein, l. c., стр. 1068.

¹¹ E. Erdmann, B. 43, 2396 (1910); ср. также E. Heuser и W. Schott, Cell. 4, 87 (1923).

¹² W. Gierisch, Cell. 6, 68 (1925).

¹³ E. Votocek, B. 30, 1199 (1897).

¹⁴ W. V. Ellet и B. Tollens, B. 38, 492 (1905).

¹⁵ G. de Chalmot, Am. 15, 276 (1893).

¹⁶ J. A. Widtsoe и B. Tollens, B. 33, 146 (1900).

¹⁷ F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 (1925); W. Gierisch, Cell. 6, 93 (1925).

Можно отделить ω -оксиметилфурфурол от фурфурола с помощью семиоксамазонов,¹ так как семиоксамазон оксиметилфурфурола трудно растворим в кипящей воде, тогда как семиоксамазон фурфурола легко растворим. Темп. разложения обоих семиоксамазонов лежат достаточно далеко друг от друга (для фурфурол-семиоксамазона при 264°, для ω -оксиметилфурфурол-семиоксамазона при 235—236°), и оба продукта могут быть после разделения достаточно хорошо охарактеризованы.

Впрочем, на ряду с этими все же ограниченными возможностями точного качественного определения присутствия трех фурановых производных можно пользоваться также различными цветными реакциями; это бывает иногда особенно выгодным для получения быстрого ответа (ср. количественный метод определения, стр. 84); конечно, этот метод не столь надежен, как выделение и определение свойств отчасти хорошо кристаллизующихся продуктов конденсации.

Цветные реакции основаны на образовании продуктов конденсации вышеописанного типа; окрашены производные флороглюцина и барбитуровой кислоты. Окраска значительно характернее для соединений во время образования их в разведенных растворах, чем для твердых или, тем более, высушенных продуктов конденсации, которые часто кажутся черными. Цветные реакции являются результатом довольно сложных процессов, которые в некоторых случаях выяснены полностью, напр., в случае реакции с уксуснокислым анилином,² частью же совершенно еще неизвестны.

Способность фурфурола образовывать красители (см. стр. 79—80) является причиной красного окрашивания кислых древесных вытяжек под действием флороглюцин-соляной кислоты. При обработке любой древесины нагретой 15%-ной соляной кислотой, к которой добавлено немного флороглюцина, жидкость постепенно окрашивается в красный цвет по мере перехода в раствор ксилозы и других пентоз, образующихся из пентозанов, и их превращения в фурфурол. Отметим здесь также, что при смачивании древесины холодной флороглюцин-соляной кислотой также появляется красное окрашивание; реакция эта приписывается присутствию лигнина (ср. стр. 714 и след.). Возможно, что эта цветная реакция зависит от присутствия в древесине каких-то соединений, образующих красители, но не ксилана или ксилозы.³

Мы приводим (см. стр. 83) краткую сводку наиболее важных цветных реакций.⁴

Цветные реакции становятся еще чувствительнее, если растворить образовавшиеся осадки в амиловом или этиловом спирте и сравнить полученные растворы.⁵ Аллен и Толленс⁶ пользуются для сравнения цветов спектроскопом. Для проведения цветных реакций пользуются реактивами, приготовленными следующим образом:

1. Флороглюциновая проба:⁷ смешивают равные объемы воды и чистой, не содержащей HNO_3 , соляной кислоты уд. веса 1,19; добавляют немного больше флороглюцина, чем может раствориться при взбалтывании. Через несколько минут реактив пригоден для употребления.

Соляная кислота не должна содержать азотной кислоты. В присутствии азотной кислоты сам реактив окрашивается в красный цвет при нагревании. Реактив пригоден лишь в том случае, если он остается бесцветным при продолжительном стоянии или нагревании. Флороглюцин не должен содержать дирезорцина, часто примешанного к техническому препарату. Дирезорцин можно

¹ L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart 1914, стр. 141; E. Heuser и W. Schott, *Cell.* **4**, 87 (1923).

² J. Stenhouse, *A.* **156**, 199 (1870); H. Schiff, *A.* **201**, 355 (1880); **239**, 349 (1887); Th. Zincke и G. Mühlhausen, *B.* **38**, 3824 (1906); W. Dieckmann и L. Beck, *B.* **38**, 4122 (1906); W. König, *J. pr.* (2) **88**, 193 (1913).

³ E. W. Allen и B. Tollens, *A.* **260**, 303 (1890); ср. Zechmeister, *Diss.* Zürich 1913, стр. 25.

⁴ Дальнейшие цветные реакции см. у Tollens и F. Rorive, *B.* **41**, 1783 (1908); E. Erdmann, *B.* **43**, 2393 (1910); W. Alberda van Ekenstein и J. J. Blanksma, *B.* **43**, 2358 (1910); L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart 1914, стр. 136 и след.; L. Rosenthaler, *Ztschr. anal. Chem.* **48**, 165 (1909); а также Чапек, т. I, 660 (1913); Толленс, Важнейшие методы качественного распознавания различных видов сахаров в книге *Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden* т. II, стр. 91 и след. (1910).

⁵ B. Tollens, *B.* **29**, 1204 (1896); E. Pinoff, *B.* **38**, 766 (1905); E. Salkowski, *Ch. Z.* **18**, 237 (1897); *H.* **27**, 508 (1899); C. G. Schwalbe, *Z. Angew.* **31**, 51. (1918); W. Gierisch, *Cell.* **6**, 68 (1925).

⁶ E. W. Allen и B. Tollens, *A.* **260**, 304 (1890).

⁷ H. J. Wheeler и B. Tollens, *A.* **254**, 315 (1889).

ТАБЛИЦА 5

Цветные реакции фурфурола, метилфурфурола и ω -оксиметилфурфурола

Реактив	Фурфурол	Метилфурфурол	ω -оксиметилфурфурол
Флороглюцин с соляной кислотой	Зеленое окрашивание или темнозеленый осадок	Красное окрашивание или осадок цвета киновари ¹	Коричневое окрашивание или темный осадок
Резорцин с соляной кислотой	Фиолетово-синий осадок	Красное окрашивание или красный осадок ²	Красное окрашивание или темнокрасный осадок. ³
Орсин с соляной кислотой	Сперва фиолетово-синяя муть, затем сине-зеленые хлопья ⁴	Оранжевое окрашивание	Желто-зеленое окрашивание
Анилин с уксусной кислотой	Красное окрашивание	Желтое окрашивание ⁵	Красное окрашивание ⁶
Соединение с барбитуровой кислотой, растворенное в аммиаке; добавлена уксусная к-та ⁷	Сперва темнокрасное, затем темнозеленое окрашивание	Желтое окрашивание.	Сперва темнокрасное, затем темнозеленое окрашивание

узнать по фиолетовому окрашиванию, которое появляется при добавлении 1—2 капель концентрированной серной кислоты к раствору испытуемого флороглюцинового препарата в присутствии небольшого количества уксусной кислоты. Повторной перекристаллизацией технического флороглюцина можно получить препарат, свободный от дирезорцина (т. плав. 205—210°); небольшое содержание дирезорцина в флороглюцине менее вредно при количественном определении выделившегося осадка, чем при проведении цветных реакций (ср. стр. 84).

Небольшая проба испытуемого материала смешивается с приготовленным реактивом, при чем вскоре появляется окрашивание; процесс может быть ускорен нагреванием.

2. Орсиновая проба. Аллен и Толленс⁸ приводят следующий рецепт: растворяют около 0,5 г орсина примерно в 50 см³ 50% смеси воды и соляной кислоты (уд. вес 1,18). Полученный реактив применяется так же, как флороглюциновый.

3. Анилинацетатная проба⁹ производится лучше всего с помощью раствора 10 см³ перегнанного анилина в 100 см³ 10% уксусной кислоты. В пробирке прибавляют к разведенному водному раствору фуранового производного несколько капель реактива. Можно также пропитать приготовленным реактивом полоски фильтровальной бумаги и смачивать их испытуемым раствором; в этом случае бумага окрашивается в тот же цвет, что и раствор.

После вышесказанного навряд ли еще нужно указывать, что описанные реакции показывают не только фурановые производные, но также и монозы, из которых образуются фурановые производные при обработке кислотами: например, ксилоза, арабиноза, рамноза, фукоза, а также гексозы, напр., глюкоза, манноза, галактоза и особенно фруктоза. Если имеются эти монозы или соответствующие им мицеллярные углеводы, то реакции должны быть выполнены при нагревании—для создания таких условий, при которых сперва образуются моносахариды, а затем из них фурановые производные.

Методы количественного определения фурфуролов

На стр. 78 и след. мы упоминали, что существуют только очень неудовлетворительные способы точного разделения и качественного определения

¹ E. Votoček, B. 30, 1198 (1897).

² W. Gierisch, Cell. 6, 66 (1925).

³ W. Alberda van Ekenstein и J. J. Blanksma, B. 43, 2357 (1910); A. Mäther и B. Tollens, B. 37, 304 (1904).

⁴ E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 305 (1890); W. Gierisch, Cell. 6, 66 (1925).

⁵ H. B. Hill, B. 22, 607 (1889); K. Bieler и B. Tollens, A. 258, 122 (1890).

⁶ M. Cunningham и C. Doree, Biochemical Journ. 8, 438 (1914); ср. также W. Gierisch, Cell. 6, 64 (1925).

⁷ W. Gierisch, Cell. 6, 70 (1925).

⁸ E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 305 (1890).

⁹ Ср. J. Stenhouse, A. 156, 199 (1870); H. Schiff, A. 239, 381 (1887); B. 20, 540 (1887).

изучаемых здесь производных фурана, особенно, если исследуется их смесь. Поэтому вполне понятно, что количественное определение этих веществ возможно только при соблюдении определенных предпосылок и с существенными ограничениями.

По выходу фурфурола и метилфурфурола можно непосредственно судить о количестве содержащихся в продуктах гидролиза пентоз и метилпентоз, а на основании полученного результата — о количестве пентозанов и метилпентозанов, содержащихся в клеточных стенках, если принять, что оба процесса:

- 1) гидролиз пентозанов до пентоз и
- 2) образование фуранов из пентоз — идут количественно.

Это допущение в общем правильно для образования пентоз из пентозанов, если соблюдать вполне определенные условия. Но для превращения пентоз в фурановые производные¹ это допущение не оправдывается, так как при обработке пентоз кислотами всегда образуются наряду с фурфуролами гуминовые вещества² и другие продукты разложения (ацетон, уксусная кислота и муравьиная кислота). Возможно, что образование побочных продуктов зависит от химического изменения самих пентоз; но с другой стороны твердо установлено,³ что образовавшийся фурфурол очень неустойчив к действию кислот и частично разлагается при тех концентрациях их, которые необходимы для образования фурфурола из пентоз. Таким образом выход фурфурола зависит от того, как долго образовавшийся фурфурол остается в соприкосновении с кислотой реакционной смесью. Далее оказалось (это можно поставить в связь со сказанным выше), что выход фурфурола несколько колеблется в зависимости от количества имеющейся пентозы.⁴

В виду этого можно пользоваться превращением пентоз в фурфурол для количественного определения пентоз только в том случае, когда превращение изучено в количественном отношении с чистой пентозой, и найдены точные условия, при соблюдении которых расчет может быть перенесен на препараты с неизвестным содержанием пентозанов.⁵ Подобный стандартный метод разработан для пентоз и пентозанов Толленсом, Кребером и Римбахом;⁶ они, а также многие другие исследователи применили его при изучении многочисленных препаратов клеточных стенок.

Метод определения по Толленсу⁷

(определение пентоз и пентозанов)

Исследуемые препараты клеточных стенок нагревают до кипения с 12%-ной соляной кислотой (уд. вес=1,06), и образующийся фурфурол сейчас же отгоняется и конденсируется с помощью прямого холодильника. В отгоне фурфурол осаждают флороглюцином в виде флороглюцида; осадок высушивают, взвешивают и по его весу вычисляют при помощи пересчетной таблицы количество пентоз или исходных веществ—пентозанов.

Необходимо строго придерживаться рецептуры не только в отношении устройства и проведения перегонки, но и в отношении других операций, т. е. осаждения и сушки флороглюцидного осадка. Продукт конденсации фурфурола с флороглюцином имеет свойства, очень невыгодные для количественного определения:

¹ G. de Chalmot и B. Tollens, B. 24, 694 (1891).

² M. Conrad и M. Guthzeit, B. 18, 2907 (1885); B. 19, 2576 (1886); W. E. Stone и B. Tollens, A. 249, 228 (1888).

³ E. Unger и R. Jäger, B. 36, 1226 (1903).

⁴ G. de Chalmot и B. Tollens, B. 24, 694 (1891).

⁵ B. Tollens, B. 36, 261 (1903).

⁶ B. Tollens, E. Kröber и C. Rimbach, Z. Angew. 15, 481, 508 (1902); B. Tollens, H. 36, 239 (1902); E. Kröber, Journ. Landw. 48, 357 (1900); 49, 7 (1901).

⁷ Ср. указания в главе о методах аналитического определения целлюлозы, стр. 166—167.

1. Его состав колеблется в зависимости от количественного соотношения компонент в момент его образования.

2. Продукт конденсации не является совершенно нерастворимым, и поэтому при определении необходимо ввести поправку на растворимость.

3. Продукт конденсации очень гигроскопичен; он должен быть подвергнут сушке и взвешиванию при точно определенных условиях.

4. Продукт конденсации чувствителен к кислороду воздуха, на что следует обратить внимание при сушке.

Поэтому для получения сравнимых результатов следует в точности придерживаться условий, указанных Толленсом и его сотрудниками.

Перегонка. К 5 г исследуемого вещества¹ прибавляют в 300-см³ колбе 100 см³ 12%-ной соляной кислоты (уд. вес=1,06) и смесь перегоняют с холодильником² на металлической бане (металл Розе: 1 часть свинца, 1 часть олова и 2 части висмута). После отгонки каждые 30 см³ жидкости в колбу приливают из пипетки с краном, прикрепленной к колбе, еще 30 см³ соляной кислоты; это повторяется до тех пор, пока количество отгона не достигнет почти 400 см³, и пока не прекратится переход фурфурола. Это определяется смачиванием анилинацетатной бумажки (см. стр. 83), которая не должна больше краснеть.

Осаждение. Полученный таким образом перегон смешивается с раствором флороглюцина (чистейш. Мерк)³ в количестве примерно в 2 раза большем предполагаемого фурфурола, в 12%-ной соляной кислоте. Смесь разбавляется 12%-ной соляной кислотой точно до 400 см³. Часто перемешивая, оставляют стоять полученный осадок 15—18 часов при комнатной температуре; затем отфильтровывают выделившийся темный флороглюцид с помощью взвешенного тигля Гуча с асбестом; отсасывание производится при помощи слабо действующего насоса. Осадок промывается в тигле 100 см³ воды, при чем все время следят, чтобы осадок оставался покрытым жидкостью и не трескался преждевременно. Наконец отсасывают досуха и сушат тигель 4 часа при 100°. Оставляют тигель охлаждаться в стаканчике для взвешивания с пришлифованной крышкой и в нем же взвешивают.

Выполнение расчетов. Необходимо учитывать, что 1) флороглюцид несколько растворим в 12% соляной кислоте. В 400 см³ в среднем растворяется 0,00518 г продукта конденсации, вес этот должен быть прибавлен к выходу; 2) арабиноза и ксилоза дают неодинаковое количество фурфурола; 4 для подсчета действительного содержания в исходном материале пентоз или пентозанов, необходимо пользоваться для обеих пентоз различными поправками. Поэтому для получения точных данных необходимо знать, исследуется ли арабиноза, ксилоза или смесь обеих. Если присутствует лишь одна из пентоз, то можно определить по опытным данным Кребера действительное содержание пентозы по следующим уравнениям:

$$\text{для арабинозы} = (a + 0,0052) \cdot 1,1086 \text{ до } 1,0942,$$

$$\text{для ксилозы} = (a + 0,0052) \cdot 0,9183 \text{ до } 0,9302,$$

где a —вес флороглюцида, 0,0052 — часть его, оставшаяся растворенной в 400 см³ жидкости.

Если неизвестно, какие пентозы образуются из материала клеточных стенок, то приходится примириться с неточностью. Кребер советует пользоваться в подобных случаях средними значениями выходов между данными для арабинозы и ксилозы.

Чтобы облегчить аналитику постоянный пересчет содержания пентозы по вышеизложенной схеме, Кребер составил таблицу, в которой для данного количества флороглюцида (от 30 мг до 40 мг) приведено соответствующее количество фурфурола, арабинозы, ксилозы и вообще пентоз,

¹ Для препаратов, богатых пентозанами, можно брать меньшее количество.

² При проведении многих определений полезно пользоваться серийным аппаратом, в котором можно, напр., проводить одновременно четыре перегонки; ср. J. König, *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel*, 4 изд., Берлин 3, 748 (1910).

³ Присутствие небольших количеств дигезорцина в применяемом препарате не вредит; см. F. Mall, M. Krüger и B. Tollens, *Z. Angew.* 9, 43 (1896). Об удалении дигезорцина см. стр. 83.

⁴ G. de Chalmot и B. Tollens, *B.* 24, 694 (1891).

⁵ Колебания множителя от 1,1086 до 1,0941 и т. д. (т. е. соотношение флороглюцид: пентоза) определяются из эмпирически найденных колебаний выхода фурфурола, с изменением количества пентозы.

а также исходных веществ—арабана, ксилана и вообще пентозанов. Таблица была многократно опубликована,¹ но так как она довольно объемиста, то мы ее здесь не приводим.

Описанный метод определения пентоз предполагает, что в указанных условиях только пентозы образуют фурфурол. Но в действительности это не так. Так, напр., глюкуроновая и галактуроновая кислоты, широко распространенные в клеточных стенках, при тех же условиях тоже дают фурфурол (ср. стр. 78). Поэтому, если нет никаких данных, кроме определения фурфурола, лучше всего говорить вообще о присутствии веществ, образующих фурфурол, и не упоминать какой-либо определенной пентозы. Впрочем, это предложение было уже раньше сделано Кроссом и Бивеном.²

Определение метилпентоз и метилпентозанов

Позднее Толленс, Эллет и Майер³ разработали совершенно аналогичный метод определения содержания метилпентоз (метилпентозанов).

Метод также основан на выделении метилфурфурола, образующегося при перегонке с соляной кислотой, в виде продукта конденсации с флороглюцином.

Образование осадка метилфурфурола с этим реактивом имеет особое значение, если препарат содержит пентозы на ряду с метилпентозами. Чтобы не вредить определению пентоз в этом важном, часто встречающемся случае, Эллет и Толленс пользуются наблюдением Воточека относительно растворимости в спирте флороглюцида метилфурфурола и нерастворимости в нем флороглюцида фурфурола.⁴ Поэтому, если исследуемый препарат содержит пентозы и метилпентозы, получают сперва по описанному выше способу осадок смеси флороглюцидов и взвешивают его; затем извлекают осадок спиртом, причем для этой цели удобно пользоваться небольшим прибором, описанным Ишида и Толленсом,⁵ или же Швальбе и Беккером.⁶ После этого оставшийся осадок вновь взвешивают. Разница в весе соответствует содержанию флороглюцида метилфурфурола, остаток—флороглюцида фурфурола; точное содержание последнего определяется затем по таблице.

Накопленный до сих пор опыт работы по вышеописанным количественным методам позволяет вывести заключение,⁷ что можно получить довольно удовлетворительные результаты, если исследуемый клеточный препарат содержит только компоненты, образующие пентозы, метилпентозы или смесь этих моноз. Но результат становится неточным, когда содержатся довольно большие количества веществ, образующих глюкозу или другие гексозы; если же вещества эти находятся в избыточном количестве, по сравнению с веществами, образующими пентозы, то метод делается уже непригодным. Причиной этому является, как было указано на стр. 80/81, то, что из гексоз образуется ω -оксиметилфурфурол, продукт конденсации которого с флороглюцином частично растворим в спирте, частью же в нем нерастворим. Это важное указание было лишь недавно сделано Клингштедтом и Гиришем;⁸ поэтому становится совершенно невозможным определять, пользуясь этим методом, очень малые количества пентозанов в препаратах клеточных стенок.

¹ E. Kröber, Journ. Landw. 48, 379 (1900); B. Tollens, H. 36, последние страницы тома (1902); J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 4 изд., 3, стр. 743 (1910); G. Zemplen в книге Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Kohlenhydrate, стр. 198.

² Cross-Bevan, Res. 1895/1900, стр. 10.

³ B. Tollens, W. B. Ellet и H. Mayer, Journ. Landwirt. 55, 261 (1907); W. Mayer и B. Tollens, B. 40, 2441 (1907); W. B. Ellet и B. Tollens, B. 38, 492 (1905).

⁴ Ср. K. Fromherz, H. 50, 247 (1906).

⁵ M. Ishida и B. Tollens, Journ. Landw. 59, 59 (1911).

⁶ C. G. Schwalbe и E. Becker, Z. Angew. 32, 229 (1919); для экстракции применяется маленький аппарат Бессона, описанный в Ch. Z. 30, 860 (1915).

⁷ A. W. Van der Haar, Anleitung usw., стр. 61/70 (1921).

⁸ F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 (1925); W. Gierisch, Cell. 6, 61, 81 (1925).

Другие способы определения фурфурола

В виду ряда недостатков флороглюцидного метода, изложенных на стр. 78 и след., было сделано много предложений для количественного определения пентозанов при помощи других продуктов конденсации фурфурола.

Предварительно укажем, что Толленс и его сотрудники еще прежде, чем рекомендовать флороглюцин в качестве осадителя, проверили пригодность целого ряда реактивов для количественного определения фурфурола. Продукт конденсации с аммиаком, так называемый гидрофурфурамид,¹ был вскоре оставлен; ² продукт конденсации с фенолгидразином оказался более пригодным; его определяют или как таковой, отфильтровывая и взвешивая,³ или же титруют с применением анилинацетата в качестве индикатора.

На основании подробного исследования, в котором этот метод сравнивался с флороглюцидным методом, Толленс и сотрудники⁴ пришли к выводу, что несмотря на все благоприятные свойства фенолгидразона фурфурола, флороглюцидный метод равноценен фенолгидразиновому методу; первому даже должно быть оказано предпочтение, в виду большой простоты выполнения.

Унгер и Егер⁵ предложили применять для осаждения фурфурола барбитуровую кислоту вместо флороглюцина (см. стр. 80/81); они указывают, что ее преимуществами являются постоянный состав осадка фурабарбитуровой кислоты и его красивый желтый цвет, который позволяет судить об его однородности. Фромхерц⁶ также советует определять с помощью барбитуровой кислоты также и метилфурфурол; но смеси фурфурола и метилфурфурола не могут быть разделены с помощью этих продуктов конденсации.

Сравнивая эти предложения, необходимо подчеркнуть, что, возможно, продукты конденсации с барбитуровой кислотой проще в работе, но при исследовании смесей пентоз, метилпентоз и гексоз метод барбитуровой кислоты все же не может до сих пор устранить тех трудностей, которые были упомянуты при описании флороглюцидного метода.⁷

Были также неоднократно сделаны попытки объемного определения содержания фурфурола в водных растворах. Хотя чистые растворы фурфурола и могут быть анализированы по различным объемным способам, но все предложенные методы становятся непригодными, когда при солянокислой перегонке исследуемого продукта переходят другие, одновременно образовавшиеся продукты. Эта возможность, конечно, всегда существует при исследовании препаратов клеточных стенок. Поэтому ни один из предложенных до сего времени способов не приобрел серьезного значения.⁸

Самое серьезное затруднение для флороглюцидного метода возникает (см. стр. 79, 80 и 81) вследствие образования ω -оксиметилфурфурола, который получается при гидролизе материала клеточных стенок, содержащих гексозаны. Поэтому следует обратить особое внимание на попытки гидролиза одних пентозанов и возможно большего сохранения нетронутыми гексозанов. Обычно пентозаны гидролизуются значительно легче, чем важнейшие исходные вещества, образующие гексозы, напр., целлюлоза, крахмал и др. Поэтому успех указанных попыток вполне возможен. Тестони⁹ очевидно нашел подходящие

¹ W. E. Stone и B. Tollens, A. 249, 232 (1888); H. I. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 312 (1889); E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 291 (1890).

² A. Günther и B. Tollens, B. 23, 1751 (1890).

³ G. de Chalmat и B. Tollens, B. 24, 694 (1891); E. R. Flint и B. Tollens, B. 25, 2913 (1892); F. Mann и B. Tollens, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 44, 426 (1894).

⁴ F. Mann, M. Krüger и B. Tollens, Z. Angew. 9, 43 (1896).

⁵ E. Unger и R. Jäger, B. 36, 1222 (1903).

⁶ K. Fromherz, H. 50, 241 (1906).

⁷ Ср. опыты B. Isbecque, C. 1911, II, 1352; O. Fallada, E. Stein и J. Ravnikar, Oesterr.-Ung. Ztschr. Zuckerind. u. Landw. 43, 425 (1914); C. 1914, II, 435; R. Sieber, Zellstoff u. Papier 2, 253 (1922); W. Gierisch, Cell. 6, 70 (1925); в качестве реактива была также предложена тиобарбитуровая кислота, A. W. Dox и G. P. Plaisance, Am. 38, 2156 (1916).

⁸ Ср. также E. Heuser, Cell. 5, 45 (1924); W. Gierisch, Cell. 6, 71 (1925); здесь также имеется много литературных ссылок.

⁹ G. Testoni, C. II, 865 (1918).

условия в разработанном им методе колориметрического определения пентозанов; он советует применять смесь 90 см³ ледяной уксусной кислоты и 10 см³ конц. соляной кислоты (уд. вес=1,19), которая при нагревании оставляет нетронутыми крахмал, декстрины и т. п.; пентозаны же быстро и полностью гидролизуются. Наблюдение это до сих пор не было еще использовано для флороглюцидного метода.

Флороглюцидный метод был использован огромное количество раз для определения содержания пентозанов в самых разнообразных растениях. Еще сегодня этот метод предпочитается всем другим, как относительно наилучший. Для оценки полученных данных необходимо принять во внимание вышеуказанные ограничения. В настоящем изложении невозможно привести все бесчисленные анализы препаратов клеточных стенок, выполненные по этому методу.¹

Определение глюкуроновой и галактуроновой кислот

Обе альдегидокислоты приобретают все более важное значение в качестве продуктов расщепления препаратов клеточных стенок (ср. стр. 46 и след.); поэтому мы здесь кратко опишем аналитические методы, позволяющие непрямым путем определить присутствие обоих веществ в продуктах гидролиза препаратов клеточных стенок.

Обе альдегидокислоты образуют фурфурол при действии кислот.² Поэтому они показывают те же цветные реакции, что и другие вещества, дающие фурфурол, например, пентозы. Таким образом определение обеих „уроновых“ кислот при помощи обычных реактивов невозможно. Толленсу³ можно поставить в особую заслугу, что он предложил принять 1,3-диокси-нафталин, нафторезорцин в качестве реактива, позволяющего отличить глюкуроновую и галактуроновую кислоты от пентоз.⁴ Арабиноза и ксилоза не дают со смесью нафторезорцина и соляной кислоты характерных цветных или спектральных реакций (появляется только сильная флуоресценция). Уроновые же кислоты дают с этим реактивом красивое красно-фиолетовое окрашивание, которое при взбалтывании с эфиром, или, по Нейбергу и Сaneyoshi, еще лучше с бензолом, переходит в верхний слой. В спектре видна темная полоса, покрывающая D-линию.

Эту реакцию показывают не только глюкуроновая и галактуроновая, но и все другие альдегидокислоты из группы углеводов, например, альдегидослизевая кислота.⁵ Таким образом реактив Толленса дает возможность только отличать уроновые кислоты от пентоз. Ценность реакции значительно снижается от того, что другие альдегидо- и кетоникислоты, как, напр., глиоксалева, пировиноградная, альдегидоглицериновая и др. дают ту же цветную реакцию с нафторезорцинсоляной кислотой. Поэтому при желании избежать неопределенности необходимо сперва выяснить, показывает ли испытуемый препарат фурфуrolовую реакцию, или, еще лучше, образуются ли при окислении азотной кислотой или бромной водой легко открываемые сахарные кислоты, напр., d-сахарная или слизевая кислоты.⁶ Недавно Дор⁷ использовал превращение галактуроновой кислоты в фурфурол и углекислоту для ее количественного определения в пектиновых веществах; для этого он определял количество образу-

¹ Ср., например, E. Kröber, C. Rimbach и B. Tollens, Z. Angew. 15, 508 (1902).

² L. v. Udránszky, H. 12, 389 (1889); A. Günther и B. Tollens, B. 23, 1752 (1890); A. Günther, G. de Chalmo и B. Tollens, B. 25, 2569 (1892); F. Mann и B. Tollens, A. 290, 155 (1896); ср. также B. Tollens и сотрудники, Z. Angew. 9, 37 (1896); F. Ehrlich, Ch. Z. 41, 198 (1917); K. U. Lefèvre и B. Tollens, B. 40, 4519 (1907); H. 44, 388 (1905).

³ B. Tollens, B. 41, 1788 (1908); о выполнении реакции ср. C. Neuberg и S. Saneyoshi, Bio. 36, 56 (1911); ср. также исследование A. W. Van der Haar, Bio. 88, 205 (1918).

⁴ F. Ehrlich, Ch. Z. 41, 198 (1917).

⁵ I. A. Mandel и C. Neuberg, Bio. 13, 148 (1908).

⁶ Ср. также A. W. van der Haar, Bio. 88, 208 (1918).

⁷ W. H. Dore, Am 48, 232 (1926); ср. также D. R. Nanji, F. J. Paton и A. R. Ling, Soc. Ind. 44, 253 (1925).

щейся углекислоты. Но исследование еще не закончено, и поэтому пока нельзя судить о практической пригодности нового метода. Во всяком случае, по этому методу определяется одновременно с галактуроновой также и глюкуроновая кислота, с присутствием которой в пектиновых веществах необходимо всегда считаться.

III. Лигнин¹

1. Определение

В то время как углеводы, рассмотренные в предыдущем изложении, сравнительно легко отделяются от растительной ткани, например, при действии холодных разбавленных щелочей или путем кипячения с водой, имеется одна компонента, которая значительно труднее отделяется от целлюлозы. Такой компонентой является лигнин.

Если легко отделяемые углеводы, несмотря на их аморфный характер, производят в общем впечатление химически однородных веществ и могут быть определены с достаточной точностью, то в случае лигнина дело обстоит значительно сложнее.

Лигнин можно отделить от целлюлозы только действием энергичных химических реагентов, при чем при такой обработке он, по всей вероятности, химически изменяется. Благодаря этим изменениям препараты лигнина, полученные по различным методам, обладают различным составом и являются по всей вероятности смесями, выделить из которых чистые продукты в значительных количествах до настоящего времени не удавалось.

Таким образом, термин „лигнин“ (стр. 24) нельзя рассматривать как название вещества или группы веществ определенной структуры, а скорее как обозначение смеси веществ, состав важнейших компонент которой до настоящего времени точно еще не известен, при чем соотношения компонент может колебаться в зависимости от состава клеточных стенок, от методов разделения их на составные части и, наконец, от ряда случайностей химического изменения лигнина при его выделении.

Хотя представление о неоднородности состава препаратов лигнина получает в противовес старым взглядам все большее распространение² и в последнее время является более целесообразным говорить не о лигнине, а о лигниновых веществах или о лигниновом комплексе, мы все же будем пользоваться старым термином „лигнин“ так же, как мы привыкли применять термины „крахмал“ и „хлорофилл“, несмотря на то, что смешанный состав этих продуктов уже доказан.

Когда лигнин отделен от целлюлозы, то выделенные препараты обладают свойствами, которые имеют мало общего со свойствами целлюлозы и более легко выделяемыми углеводами. Это повидимому и является причиной того обстоятельства, что лигнин давно считался продуктом, коренным образом отличающимся по составу от этих углеводов, и рассматривался поэтому отдельно.

Если попытаться отграничить лигнин от сопутствующих углеводов—с одной стороны, и от целлюлозы—с другой стороны, то мы наталкиваемся на известные

¹ Приводимые в последующем изложении данные по химии лигнина не могут считаться исчерпывающими. Они ограничиваются сведениями, необходимыми для изучения химии целлюлозы. Для детального изучения этого вопроса можно указать на специальные монографии по лигнину. G. Zemplén в *Abderhalden, Biochem. Handlexikon* 2, 233 (1911); 8, 81 (1914); 10, 328 (1923). K. Kürschner статьи в сборнике химических и химико-технических докладов Ahrens-Herz. 28 (1925). G. van Wisselingh, *Die Pflanzenzellmembran*, Berlin 1925. W. Fuchs, *Die Chemie des Lignins*, Berlin 1926.

² Schwalbe, стр. 444; P. Klasson, *Beiträge zur Kenntnis des Fichtenholzes*, Schriften des Vereins d. Zellstoff-und Papierchemiker, тетрадь 2, 36/37 (1911); E. Heuser и A. Winsvold, *B.* 56, 902 (1923); K. Hess, *Faserstoffe und Spinnpflanzen*, 6, 28 (1924); K. Kürschner, *Ch. Z.* 48, 461 (1924).

трудности, которые отмечались уже давно и ощущаются вновь в последнее время.¹

Если рассматривать совместно с Вислиценусом² лигнин как сумму веществ, которые соединены в клеточной мембране с целлюлозой, то под понятие лигнина попадают и те вещества, которые рассматривались в предыдущей главе и полного или частичного отделения которых возможно достигнуть при действии значительно менее энергичных реагентов, чем те, которые необходимо применить для выделения собственно лигниновых веществ. Эти вещества по своему составу и свойствам значительно отличаются от этих углеводов, если даже о характере самого лигнина можно высказать только ориентировочные предположения. Если же принять, что лигнином можно называть только те вещества, которые остаются соединенными с целлюлозой после тщательного удаления всех углеводов, растворимых в воде и в щелочи, и отделение лигнина от целлюлозы можно произвести только при действии специфических реагентов, то это определение допускает известный произвол в том отношении, что не имеется никакой уверенности в полном удалении углеводов при водной и щелочной экстракции; существует возможность и даже значительная достоверность,³ что часть этих клеточных компонент не удаляется при экстракции и остается вместе с лигнином после отделения целлюлозы. Поэтому на данной стадии исследования мы считаем целесообразным отказаться от специального систематического определения лигнина и наиболее важные, полученные до настоящего времени препараты лигнина различать исключительно по тем методам, которыми они выделены из клетки.

Исходя из этой точки зрения, едва ли стоит упоминать о том, что попытки определения структуры лигнина не могли увенчаться успехом на основании исследования только уже известных препаратов, и поэтому в последующем изложении мы не будем детально останавливаться на многочисленных попытках этого рода. Однако из суммарного рассмотрения важнейших препаратов лигнина все же можно сделать известные предположения о приблизительном составе лигнина или о наличии в нем определенных характерных атомных групп. На этих предположениях мы и остановимся подробнее.

2. Методы выделения лигнина

Для понимания препаративных методов определения лигнина и целлюлозы существенную роль играет характер соединения обоих веществ в стенках клетки. В 1-й главе этого раздела (стр. 23/24) было рассмотрено историческое развитие этого вопроса, при чем мы пришли к выводу, что на основании новейших исследований наиболее вероятным остается механическое смешение компонент. Особенно необходимо подчеркнуть, что для понимания подобного „перемешивания“ целлюлозы с лигнином играет роль, так же как и для других компонент клеточной мембраны, морфологическое строение ткани.

„Механическое перемешивание“ было бы вообще непонятным, если бы мы приняли, что компоненты в клетке распределены вполне гомогенно. Образцом подобного распределения может служить целлюлозное волокно. После отделения лигнина и др. компонент получают целлюлозу в форме волокна, стенки которого при рассматривании под микроскопом дают впечатление его полной однородности и целости. Если бы целлюлоза была гомогенно перемешана с нецеллюлозными веществами, то стенки очищенного волокна в результате удаления этих примесей должны были бы

¹ J. König и E. Rump, *Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembranen*, J. Springer, Berlin стр. 35/36 (1914).

² H. Wislicenus, *Koll. Z.* 27, 213, 219 (1920).

³ Ср. данные Кенига по анализу сырого волокна, приведенные у F. Hühn, *Bestimmung der Zellulose in Holzarten und Gespinnstfasern*. Диссертация Münster, стр. 3/4, 1911; J. König и E. Rump, *Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembranen*, Berlin, стр. 35/36, 1914.

иметь по меньшей мере сильно разъеденный, губчатый продырявленный вид. Однако это ни в коей мере не имеет места, и даже целлюлозное волокно сильно одревесневшей ткани не обнаруживает под микроскопом никаких следов подобного разъедания.

Нецеллюлозные вещества могут быть поэтому соединены с целлюлозой в ткани таким образом, что они окружают волокна снаружи, склеивают их друг с другом и т. д. По данным гистологических исследований, различные нецеллюлозные вещества расположены по всей вероятности в виде пластинок на целлюлозном волокне.¹

В добавление к приведенному на стр. 25 необходимо еще упомянуть, что подобный характер распределения целлюлозы и нецеллюлозных веществ полностью исключает возможность химического соединения компонент. Можно только удивляться, что и на сегодняшний день теория соединения по типу сложных эфиров все еще серьезно принимается во внимание.

Для отделения лигнина от целлюлозы имеются две возможности: переводят лигнин в раствор, стараясь одновременно не повредить целлюлозу, или растворяют целлюлозу и получают лигнин в виде нерастворимого остатка. При обоих методах необходимо учитывать, что выделенный препарат химически отличается от продукта, находящегося в одревесневшем волокне.² Химическое изменение лигнина происходит повидимому в большей степени при растворении лигнина, чем в случае получения лигнина в виде нерастворимого остатка.

По вопросу о влиянии методов выделения на характер изменения лигниновых веществ до настоящего времени не имеется специальных исследований; можно только указать, что выделенные по различным методам препараты лигнина обладают различными свойствами.

В последующем изложении будут рассмотрены вначале те препараты, которые получают путем растворения лигнина. Если рассмотреть все методы, предложенные для отделения лигнина от целлюлозы, то необходимо остановиться также и на тех методах, которые применяются лишь для количественного определения целлюлозы в клеточных материалах и при которых не обращается внимания на сохранность нецеллюлозных веществ. Методы определения целлюлозы принципиально незначительно отличаются от методов, применяемых для препаративного выделения лигнина, так как методы, предложенные для этой цели, также, повидимому, в значительной степени разрушают лигнин. Мы остановимся только на некоторых, наиболее важных методах, которые дают действительную возможность выделения препаратов лигнина. Методы определения целлюлозы будут приведены в главе 1-й раздела Г, стр. 157 и след.

а) Выделение лигнина путем растворения

Наиболее важными реагентами, применяемыми для отделения лигнина, являются те, которые применяются в технике для выделения целлюлозы из одревесневшей ткани (натронная и сульфитная варка): горячие растворы щелочей и кислых сульфитов в присутствии избытка сернистой кислоты.

Для отделения лигнина можно также обрабатывать одревесневшие мембраны хлором или бромом с последующим выщелачиванием холодными разбавленными растворами натрий-сульфитных щелоков, или обрабатывать растворами двуокиси хлора с последующим выщелачиванием сульфитным раствором, или обрабатывать азотной кислотой. Эти реагенты однако настолько разрушают лигнин, что изолированные препараты едва ли можно вообще назвать лигнином.

¹ Ср. напр. В. М. Lüdtkе, А. 456, 204/205 (1927) и стр. 57 этой книги; далее Wisselingh, стр. 208 209; G. J. Ritter, Ind. Eng. Chem. 17, 1194 (1925); M. M. Mehta, Bioch. Journ. 19, 979 (1925).

² Ср. С. G. Schwalbe в Ullmann, Enzykl. d. techn. Chemie, т. VI, 416 (1919—1923); H. Pauly, Oe. P. A. 3069—18, Kl. 12 e.

Имеются также и многочисленные другие предложения, как, напр., выделение лигнина действием фенола и т. д., однако все эти методы не получили до настоящего времени большого значения.

Щелочная экстракция древесины

Метод заключается в действии горячих концентрированных щелочей. При этом методе особенно отчетливо выявляются упомянутые выше трудности отделения препаратов лигнина от сопутствующих углеводов. Эти компоненты были отделены путем экстракции водой или холодными растворами едкого натра (максимальная концентрация 10%) и после дальнейших операций осаждения и очистки производили по крайней мере отчасти впечатление химически однородных веществ. Если оказывается возможным при действии горячих растворов щелочей извлечь из клеточных стенок добавочное количество нецеллюлозных веществ, то необходимо все же выяснить, насколько произошла экстракция вышеупомянутых веществ при обработке водой и холодным раствором щелочи, и насколько продукты, полученные при обработке горячими растворами щелочи, представляют собой принципиально отличные вещества. В этом, однако, нет никакой уверенности.¹

Опыты экстракции из некоторых растений, как, например, получение маннана из стружек каменного ореха действием разбавленных щелочей или получение лишенина из исландского мха действием горячей воды, показывают, что при холодной щелочной экстракции выделение маннана А и маннана В из тканей каменного ореха полностью не происходит,² также не извлекается полностью лишенин из мха при экстракции водой. Так, напр., после окончания экстракции лишенина водой можно экстрагировать добавочное количество лишенина, если растительный материал подвергнуть непродолжительной обработке хлором и сульфитом натрия.³ Эти факты показывают со всей отчетливостью, что необходимо скептически относиться к кажущейся полной экстракции из клеточного материала, и что препараты, обработанные обычным образом, содержат еще некоторое количество экстрагируемых веществ.

По этой же причине необходимо учитывать, что и в других случаях, как например, при обработке древесины холодными щелочами по Томсону (ср. стр. 29) не весь древесный клей извлекается из дерева. При обработке дерева безусловно более сильно действующими горячими щелочами (особенно, если они еще являются более концентрированными) извлекается еще добавочное количество древесного клея. Поэтому, при обычных условиях экстракции необходимо считаться с наличием в экстракционных щелоках ряда компонент, находящихся в древесном клее или в экстрактах, извлекаемых водой. Если имеются вещества и другого характера, которые также растворимы в щелочи, но очень трудно отделимы от пентозанов, то уже при так называемом щелочном выделении лигнина имеется трудность отграничения лигнина, находящегося в древесине, от составных частей древесного клея и иногда от растительных слизей. Кроме этих трудностей обработка высоко концентрированной горячей щелочью вызывает повидимому значительные разрушения переходящих в раствор продуктов. Полученные таким образом препараты лигнина содержат, по всей вероятности, первоначальные вещества в химически измененном виде.

Исходя из этих соображений, мы считаем, что препараты лигнина, полученные Ланге⁴ из бука, дуба и ели путем щелочной плавки (обработка высоко концентрированной щелочью при 150° и нагрев после отгонки воды до 185°), являются непригодными для каких-либо заключений. Эти препараты, которые Ланге, в виду их кислого характера, назвал лигниновыми кислотами, полученные из трех сортов дерева, обладают одинаковым составом, однако

¹ Ср. E. W. Allen и B. Tollens, A. 260, 301 (1890).

² M. Lüdike, A. 456, 211 (1927).

³ K. Hess и H. Friese, A. 455, 190 (1927).

⁴ G. Lange, H. 14, 15, 217 (1889).

их однородность является недоказанной и скорей даже очень сомнительной, хотя Ланге и старался по возможности предварительно удалить из древесины древесный клей по методу Томсона.

Стриб,¹ Класон² и в последнее время Гольмберг и Винтцель³ исследовали технические варочные щелока (так называемые черные щелока). В этих щелоках на ряду с лигнином естественно находятся и другие нецеллюлозные вещества древесины или продукты их разложения, так что вообще можно сильно сомневаться, насколько эти щелока пригодны для изучения собственно лигниновых веществ. Препараты, осажденные этими авторами путем подкисления и характеризованные растворимостью в спирту, уксусном эфире и т. п., близко подходят по свойствам друг к другу и повидимому близко примыкают к препаратам, полученным Ланге.

Если, благодаря смешанному характеру этих препаратов, нельзя притти к определенным выводам на основании изучения их состава, то все же характерно содержание в них метоксила (Гольмберг и Винтцель нашли около 15% ОСН_3 , т. е. на каждые 10 углеродных атомов одна группа ОСН_3). Это содержание метоксила, определенное впервые Бенедиктом и Бамбергером в лигниновых препаратах из сульфитных щелоков (ср. стр. 120) показывает, что в клеточных стенках без сомнения имеются продукты, содержащие метоксильные группы, устойчивые к действию щелочи. При изучении пектиновых веществ мы уже познакомились с препаратами, содержащими метоксильные группы и обладающими совершенно другими свойствами, так, напр., при действии щелочи их метоксил легко отщепляется в виде метилового спирта, в то время как метоксильные группы этих компонент клеточных стенок очевидно выдерживают весьма энергичное действие щелочей.

Наличие метоксильных групп, устойчивых к действию щелочи, особенно говорит за то, что эти препараты произошли от компонент клетки, которые значительно отличаются от компонент, входящих в состав древесного клея (углеводы) и от слизевых препаратов (пектины или пектиновые кислоты).⁴ Несмотря на уже упомянутые затруднения в методическом и препаративном разделении компонент древесного клея и лигниновых препаратов, повидимому все же в лигниновых препаратах имеются продукты, которые по своему химическому составу отличаются от углеводов и пектиновых веществ.

Из того факта, что при щелочной варке дерева выделяются значительные количества метилового спирта, можно сделать заключение, что в древесине, на ряду с веществами с метоксильными группами, устойчивыми к действию щелочи, имеются и такие вещества, которые отщепляют при действии щелочи метоксильные группы в виде метилового спирта. Так, напр., по данным Бергстрёма и Фэгерлинда,⁵ при натронной варке хвойных деревьев на каждые 1000 кг полученной целлюлозы выделяются 13 кг метилового спирта. Согласно исследованию Фелленберга,⁶ источником получения метилового спирта являются пектиновые вещества, которые, как уже было показано на стр. 41, широко распространены в клеточном материале, и присутствие которых в больших количествах возможно и в дереве. Однако это предположение естественно требует дальнейшей экспериментальной проверки.

При обработке лигниновых препаратов, полученных из черных щелоков, диметилсульфатом и щелочью, лигнин присоединяет добавочное количество метоксильных групп в таком количестве, что можно заключить о наличии одной-двух замещаемых ОН -групп на 40 углеродных атомов.⁶

¹ E. Streeb, Diss. Göttingen (1894).

² P. Klason, Verh. d. Ver. d. Papier- u. Zellstoffchemiker, 484 (1909).

³ B. Holmberg и T. Wintzell, B. 54, 2417 (1921).

⁴ Ср. Th. von Fellenberg, Bio. 85, 76/77 (1917).

⁵ H. O. V. Bergström и O. Fagerlind, P. F. 7, 27, 78, 104, 129, 1314 (1909); 8, 506, 970 (1910).

⁶ B. Holmberg и P. Wintzell, B. 54, 2419 (1921); P. Klason, B. 53, 1869.

Ланге обнаружил в щелочной древесной плавке небольшое количество пирокатехина при подкислении щелочного раствора и последующей перегонке. Это наблюдение получило для алкали-лигнина существенное подтверждение в опытах щелочной плавки препаратов лигнина, выделенных Гольмбергом и Винтцелем¹ из черных щелоков. Эти авторы получили при этом протокатеховую кислоту (около 1 г чистой кислоты на 12 г лигнина).

Вполне естественно, что в отработанных щелоках, полученных после варки дерева, найдены продукты щелочного разложения сахаристых веществ, как, напр., сахаряновые кислоты,² так как условия щелочной варки представляют для древесного клея наилучшие условия³ для подобного разложения.

Щелочная экстракция соломы

Бекман и Лише⁴ получили препараты лигнина из соломы озимой ржи действием щелочей при значительно более мягких условиях обработки, чем те условия, которые необходимы для выделения препаратов лигнина из дерева.

Для экстракции применялись холодные 1,5% растворы едкого натра. Углеводы, находящиеся в соломе (ср. стр. 31/32), переходящие в раствор, удалялись авторами или путем непродолжительного кипячения с 2—2,5% соляной кислотой осадка, выпавшего после подкисления щелочного раствора, или путем исчерпывающего осаждения метиловым или этиловым спиртом, что является значительно более приемлемым. Авторы получили также при экстракции соломы холодным 2% спиртовым раствором едкого натра препараты лигнина, которые не содержат углеводов.

Препараты лигнина, выделенные при такой чрезвычайно мягкой обработке из соломы, значительно более подходят для точной характеристики лигнина, чем те препараты, которые выделены из дерева действием горячей концентрированной щелочи.

Препараты, полученные Бекманом и Лише, содержат в среднем 62,52% С, 5,64% Н, среднее содержание метоксила—15,22%, что соответствует содержанию одной группы OCH_3 на 10—11 углеродных атомов. Этот состав был подтвержден осторожным бензоилированием бензоилхлоридом, р-бром- и р-нитробензоилхлоридом в пиридиновом растворе, при чем полученный эфир содержал 1 бензоильную группу на 10—11 углеродных атомов. Эти опыты показывают также, что в препаратах лигнина на 10—11 углеродных атомов имеется одна гидроксильная группа, способная к бензоилированию.

Эти лигниновые препараты не растворяются в воде, но растворяются в разбавленном растворе едкого натра, при чем на 20 углеродных атомов присоединяется одна молекула едкого натра.⁵ На основании этих исследований, а также основываясь на определении молекулярного веса, Бекман и Лише приходят к выводу, что в этих щелочных растворах имеется натриевая соль, с средним молекулярным весом около 800.

Если и для этих препаратов не имеется достаточно доказательств их однородности (надежные доказательства могут быть получены только при работе с кристаллическими препаратами) и если даже при мягком выделении лигнина действием холодных 2% водно-спиртовых растворов едкого натра возможно дополнительное разрушение экстрагируемых веществ, то все же на основании определения состава и других свойств полученных препаратов можно с большой вероятностью заключить, что эти препараты представляют

¹ В. Holmberg и Т. Wintzel, В. 54, 2424 (1921).

² Р. Klason и В. Segerfell, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 4, № 6 (1910); С. II, 1116 (1911); ср. также Klason, Verh. d. Ver. Papier- u. Zellstoffchemiker, 84 (1906); Teknisk Tidskrift. afd. f. Kemi och Berchvetenskap 17 (1893).

³ Ср. J. U. Nef, А. 403, 204 (1914).

⁴ Е. Beckmann и О. Liesche, Z. Angw. 34, 285 (1921); Bio. 121 293 (1921); ср. также Е. Beckmann, Z. Angw. 32, 81 (1919).

⁵ Beckmann и Liesche, Bio. 121, 299 (1921).

собою вещества, которые по характеру значительно отличаются от углеводов. Препараты, полученные Бекманом и Лише, значительно облегчают попытки провести разграничение между углеводами, находящимися в древесном клее, и собственно лигниновыми веществами клеточной оболочки. О сравнении спектра поглощения ультрафиолетовых лучей этих лигниновых препаратов с производными кониферила см. стр. 134.

Можно получить лигниновые препараты из соломы и при экстракции содой.¹

Экстракция кислыми сульфитами

Наиболее многочисленные исследования лигнина производились, особенно в прежнее время, с растворами, получающимися при варке древесины с кислыми сульфитами. Исследования именно этих растворов основываются главным образом на попытках технического использования этих очень обременительных для производства растворов.² Использование этих растворов для получения хороших лигниновых препаратов играло значительно меньшую роль.

С точки зрения химии лигнина к этим растворам особенно применимо все то, что уже было сказано в отношении технических черных щелоков, получающихся при натронной варке. В этих растворах, на ряду с лигниновыми веществами, находятся, в зависимости от характера предварительной обработки дерева (нагрев паром, экстракция горячей водой), почти все нецеллюлозные примеси древесины. Лигниновые вещества химически значительно изменены, в растворе они находятся в виде солей так наз. лигнинсульфоновых кислот.

Отделение нецеллюлозных веществ древесины происходит при работе по способу Митчерлиха действием растворами бисульфита кальция. В виду того что известь, применяемая для получения сульфитных щелоков, содержит некоторое количество магнезии, и технические сульфитные растворы часто содержат значительные количества сульфита магния. Сульфитные растворы содержат обычно около 3—4% сернистой кислоты (в том числе 1—2% связанной сернистой кислоты) и 1—2% извести (считая на окись кальция). Древесина отваривается с этим раствором в течение 8—30 часов, в зависимости от сорта и желаемых свойств целлюлозы, при t -ре 108—150° (по Митчерлиху требуется длительное время варки при 2 атмосферах давления и t -ре 105—110°, по Риттер-Кельнеру непродолжительная варка при 5—6 атмосферах давления и t -ре 145—150°). После этой обработки дерево становится совершенно мягким, нецеллюлозные вещества переходят в раствор, жидкость окрашивается в желтый или темнокоричневый цвет. Для получения из этих растворов лигниновых препаратов естественно не рекомендуется выпаривать раствор до суха, так как при этом получают препараты, содержащие наряду с лигнином и компоненты древесного клея.³ Поэтому для выделения лигнина применяются различные способы осаждения.

Лигнин находится в сульфитных щелоках в виде растворимых в воде кальциевых солей сульфоновых кислот.⁴ Линдсей и Толленс⁵ осаждали из этого раствора сульфоновые кислоты действием уксуснокислого свинца, Класон⁶ прибавкой хлористого кальция или β -нафтиламина,⁷ который очевидно дает с лигниновыми веществами нерастворимые двойные соединения; Мелан-

¹ F. Paschke, Wehbl. Papierfabr. 51, 1139, 2322 (1920); Z. Angw. 34, 465 (1921).

² H. Seidel, Z. Angw. 13, 951 (1900), а также свою работу в Ver. d. Zellstoff- u. Papierchemiker u. Ing. Müller, 4 (1911), и Schrohe, 16 (1925).

³ Ср. напр. J. B. Lindsey и B. Tollens, A. 267, 346 (1892).

⁴ Pedersen, Papierzeitung 15, 422 (1890).

⁵ J. B. Lindsey и B. Tollens, A. 267, 355 (1892).

⁶ P. Klason, Verh. d. Ver. d. Zellstoff- u. Papierchemiker u. Ing. 2 (1911); C. II, 1302 (1908) B. 53, 1865 (1920); H. Krause, Ch. J., 29, 217 (1906).

⁷ P. Klason, B. 53, 708 (1920).

дер¹ осаждал соли сульфоновых кислот прибавлением поваренной соли. Хениг и Шпитцер² концентрировали сульфитные щелока и осаждали свободные лигнинсульфоновые кислоты непосредственно прибавкой минеральной кислоты.

Все авторы указывают, что сахаристые и другие органические вещества, находящиеся в древесном клее, остаются при этом в маточном растворе.

Если сравнить многочисленные препараты лигнина, полученные за большой промежуток времени различными исследователями, то у нас все же не оказывается никакого критерия для определения однородности этих препаратов. Серьезные попытки выделения имеются только у Хенига и его сотрудников, которые переводили осажденные лигнинсульфоновые кислоты в кальциевые и бариевые соли и фракционировали из водных растворов постепенной прибавкой спирта. Ими было показано, что эти препараты являются действительно смесью веществ различного состава, благодаря чему становятся понятными различные результаты анализа, полученные различными авторами. Хениг указывает, что и отдельные полученные фракции нельзя считать за вещества однородные, так как несмотря на большие усилия кристаллические препараты все же не были получены.

Для суждения о значении препаратов, полученных Хенигом, для разрешения проблемы лигнина необходимо обратить внимание на содержание в них метоксила. Хениг и Шпитцер нашли, что в лигнинсульфоновых кислотах на 10—11 углеродных атомов приходится 1 группа OCH_3 . Эти данные заслуживают considerable внимания, так как получаются те же данные, которые получены Бекманом и Лише для препаратов лигнина, выделенных совершенно другим путем из соломы озимой ржи. Также и соотношения между С, Н и О для этих сравниваемых препаратов уже далеко не настолько различны, как это можно было ожидать, если принять, что лигниновый комплекс различных растений не является продуктом определенного химического состава.

Характерно также, что и препараты, осажденные Класоном из концентрированных растворов сульфитных щелоков действием хлористого кальция, настолько подходят по своему составу к препаратам Хенига, что оба автора³ считают эти препараты идентичными.

Я думаю, что при всем скептицизме в отношении возможности определения состава аморфных веществ, необходимо все же отметить подобное совпадение, которое едва ли имеет случайный характер.

Для характеристики этих препаратов необходимо в заключение упомянуть, что также и препараты, осажденные Класоном при действии хлористого кальция, метилируются при обработке диметилсульфатом и щелочью при комнатной температуре (одна группа OCH_3 на 20 углеродных атомов). При этом эти препараты теряют свою характерную способность осаждать клей.⁴

Стремление объяснить отделение лигнина от целлюлозы при действии сернистой кислоты или кислых сульфитов привело к представлению о фиксации сернистой кислоты лигнином. В предыдущем изложении уже было упомянуто, что лигнин находится в сульфитных щелоках в виде лигнинсульфоновых кислот или их кальциевых солей. Считают, что в осажденных препаратах имеется более прочное соединение с сернистой кислотой, чем в неустойчивых сернистокислых эфирах.⁵ Однако некоторые опыты говорят

¹ К. Н. А. Melander, C. I, 862; (1919); ср. также М. Hönlг и W. Fuchs, M. 40, 344 (1919); соли лигнинсульфоновых кислот могут быть осаждены также с помощью и других нейтральных солей, например, прибавлением сульфата магния; ср. также М. Sames и сотрудн. Koll. B. 19, 106 (1923); 24, 157 (1927).

² М. Hönlг и J. Spitzer, M. 39, 6 (1918).

³ М. Hönlг, M. 39, 12 (1918); P. Kласон, B. 53, 1865 (1920); можно упомянуть указание Класона, что продукт, получающийся при действии β-нафтиламина на лигнинсульфоновую кислоту (осажденную действием хлористого кальция), является кристаллическим, B. 55, 449 (1922). Класон считает поэтому, что его препарат является химически однородным.

⁴ P. Kласон, B. 53, 1869 (1920).

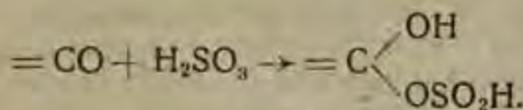
⁵ H. Seidel, Z. Angw. 13, 952 (1900); М. Hönlг и W. Fuchs, M. 40, 344 (1919)

за то, что в исходном сульфитном растворе этих сульфоновых кислот часть сернистой кислоты связана с лигнином также непрочно, „обратимо“¹.

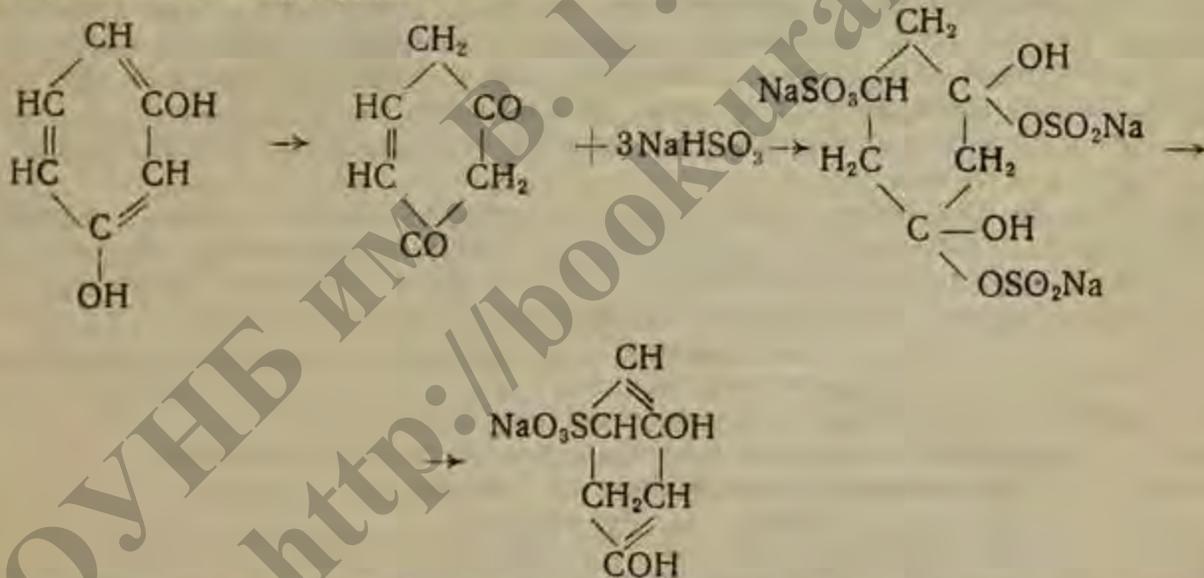
Для выяснения характера связи сернистой кислоты с растворенным лигнином были высказаны различные предположения. Класон² считает, что в лигнине имеются двойные связи, к которым присоединяется сульфит, образуя устойчивые сульфоновые кислоты.



Класон принимает также наличие в лигнине кетонных групп, которые, по аналогии с известной реакцией присоединения бисульфита к кетонам и альдегидам, являются причиной присоединения лабильно связанной сернистой кислоты



Фукс³ считает, что присоединение сульфита происходит благодаря наличию ароматических гидроксильных групп или их десмотропной формы в лигнине и основывает свое заключение на взаимодействии бисульфита с некоторыми многозначными фенолами. Так, например, для резорцина, который присоединяет три молекулы бисульфита натрия, из которых две молекулы снова отщепляются щелочью, а третья связана очень прочно, он предлагает, как наиболее вероятную, следующую схему реакции для образования и дальнейшего разложения этого продукта:



В заключение необходимо упомянуть о работах Хегглунда,⁴ который пытается химически обосновать явления, происходящие при технической сульфитной варке.

Кроме попыток отделения возможно более однородных лигнинсульфоновых кислот, определения суммарного состава полученных при этом препаратов и стремления отделить лигнин, находящийся в клеточном комплексе, действием сернистой кислоты и тем самым приблизиться к выяснению его состава, — имеются также и другие попытки выяснения состава углеродного скелета этих лигниновых препаратов.

¹ P. Klason, B. 53, 707 (1920).

² P. Klason, B. 53, 709 (1920).

³ W. Fuchs и B. Elsner, B. 52, 2281 (1919); 53, 886 (1920); W. Fuchs, B. 54, 489 (1921); M. Hönig и W. Fuchs, M. 40, 344 (1919); B. 60, 782 (1927).

⁴ E. Hägglund, Svensk. Kem. Tidskr. 36, 284 (1924); 37, 116 (1925); 38, 177 (1926); C. I, 1033 (1925); 271 (1926); II, 1478 (1926); P. F. 24, 775 (1926).

Как и все другие попытки выяснения состава этих препаратов, попытки эти тоже естественно имеют в лучшем случае только предварительный характер, так как до тех пор, пока не будут получены однородные по возможности кристаллические препараты, нельзя будет привести бесспорного доказательства строения.

Для определения углеродного скелета исследуемых лигниновых препаратов наиболее надежные данные имеются у Меландера,¹ а в особенности у Хенига и Фукса.² Хениг и Фукс получили из вышеупомянутых фракций путем сплавления со щелочами до 15% протокатеховой кислоты (по отношению к исходному материалу). Если учесть, что в примененной для исследования бариевой соли лигнинсульфоновой кислоты имеется до 25% (по весу) связанного $Ba(SO_3)_2$, то оказывается, что полученная протокатеховая кислота составляет до 19% по отношению к количеству органического вещества в исходном материале. Также и Меландер нашел, что при щелочной плавке препарата, полученного осаждением сульфитных щелоков хлористым натрием, образуется значительное количество фенолов или фенолкарбоновых кислот. В качестве главного продукта Меландер обнаружил пирокатехин в количестве 10% от веса органического вещества, находящегося в исходной кальциевой соли лигнинсульфоновой кислоты. Кроме того Меландер обнаружил присутствие фенолкарбоновой кислоты, которую он считал за ванилиновую или протокатеховую кислоту и которая является, по видимому, в соответствии с данными Хенига и Фукса, протокатеховой кислотой.³

Благодаря этим данным, обнаруженным независимо друг от друга в различных лабораториях и доказывающим образование протокатеховой кислоты и пирокатехина в больших количествах, имеется возможность (как правильно указали Хениг и Фукс) сделать вывод о структуре лигнинсульфоновых кислот, имеющий существенное значение для определения строения этих лигниновых препаратов. Исходя из этих данных, можно с достоверностью заключить, что в лигниновых препаратах имеются группы, обладающие фенольным характером.⁴

Задолго до получения этих важных результатов Графе⁵ получил ванилин нагреванием сухого остатка, остающегося после выпаривания сульфитных щелоков, с известью. Если раньше эти результаты, благодаря крайне незначительному выходу ванилина, не представляли особого значения для выяснения характера и состава лигниновых препаратов, то теперь при сравнении с получающимися в несравненно больших количествах пирокатехином и протокатеховой кислотой они представляют существенный интерес. Это обстоятельство приобретает еще большее значение, если мы вспомним о некоторых новейших исследованиях, проведенных с совершенно другим материалом, которым служил не лигнин из сульфитных щелоков, а солянокислый лигнин (см. стр. 99). Из этих работ необходимо отметить, с одной стороны, данные Кюршнера,⁶ который наблюдал образование значительного количества ванилиновой кислоты (до 60% от веса лигнина)⁷ при сублими-

¹ K. H. A. Melander, C. I, 862 (1919).

² M. Höpfig и W. Fuchs, M. 40, 343 (1919).

³ По Хейзеру и Винсвольду, при прибавлении железа при щелочной плавке можно значительно изменить соотношения между количествами образующихся пирокатехина и протокатеховой кислоты в сторону большего выхода пирокатехина. При проведении плавки в присутствии железа Хейзер и Винсвольд обнаружили 23% пирокатехина (по отношению к исходному материалу) и совсем не обнаружили протокатеховой кислоты. В. 56, 904 (1923).

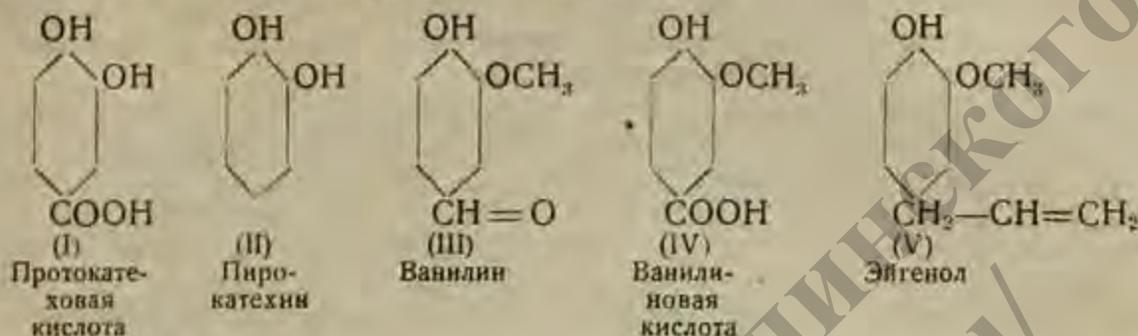
⁴ Ср. P. Klason, C. I, 93 (1919).

⁵ V. Grafe, M. 25, 1001 (1904); ср. также J. B. Lindsey и B. Tollens, A. 267, 341 (1892).

⁶ K. Kürschner, Brennstoffchemie 6 188 (1925); Ahrens-Herz, Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge 28, 147 (1925); при этом образовались также незначительные количества ванилина; гваякол образуется из ванилиновой кислоты, благодаря добавочному расщеплению при перегреве.

⁷ E. Hägglund и T. Rosenqvist, Bio. 179, 382 (1926), возражают против этих данных. По их данным выход ванилиновой кислоты незначителен.

ровании солянокислого лигнина из ели, и с другой стороны данные Пикте и Гаулиса,¹ наблюдавших образование эйгена при перегонке в вакууме солянокислого лигнина. Эйгенол получается только с незначительным выходом. Но едва ли можно сделать заключение о строении лигнина, основываясь лишь на этих данных. Суммируя все имеющиеся наблюдения, необходимо особенно подчеркнуть тот характерный факт, что все полученные производные бензола являются 1, 3, 4-замещенными бензола.² Можно предположить, что образование этих замещенных производных бензола имеет особенное значение для выяснения строения лигнина.



Из попыток определения строения лигнина сульфитных щелоков необходимо отметить дальнейшие работы Хенига и Фукса.³ При действии кипящего раствора барита на вышеупомянутые фракции лигнинсульфоновых кислот, полученных из варочных щелоков еловой древесины, авторы получили аморфное вещество (всего около $\frac{1}{3}$ от всего количества перерабатываемых лигнинсульфоновых кислот), которое производит впечатление однородного вещества, так как оно получается из всех фракций с постоянным составом. Это вещество по всем свойствам (осаждение из водных растворов при действии солей тяжелых металлов, действие алкалоидов и растворов белковых веществ, поглощение кожаным порошком из водных растворов, вяжущий вкус и т. д.) относится к дубильным веществам типа катеху. Оно дает с „хорошим выходом“ при сплавлении с едким кали протокатеховую кислоту. Дальнейшее выяснение строения этих препаратов представляет существенный интерес.

О спектроскопическом сравнении растворов лигнинсульфоновых кислот с производными кониферина см. стр. 135.

Отделение лигнина действием реагентов, которые по всей вероятности значительно изменяют его

Указания, сделанные нами при рассмотрении вышеприведенных методов экстракции, о том, что при растворении лигнина необходимо считаться с добавочными изменениями лигниновых веществ, и что полученные продукты частично химически отличаются от исходных клеточных компонент, особенно относятся к действию таких часто применяемых реагентов, как, напр., хлор и сульфит натрия или двуокись хлора, сульфит натрия и азотная кислота.

Отделение лигнина действием хлора и сульфита натрия

Для объяснения действия этих реагентов принимают, что галоид связывается сначала лигнином путем присоединения или замещения.⁴ Образую-

¹ A. Pictet и M. Gaullis, Helv. 6, 636 (1923).

² P. Klason и F. Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie 6, 440; E. Heuser и A. Winsvold считают вероятным, что пирокатехин, получающийся при щелочной плавке, образуется из протокатеховой к-ты. В. 56, 904 (1923).

³ M. Hönig и W. Fuchs, M. 41, 215 (1920).

⁴ Cross-Bevan, 102/106; ср. также Cross-Bevan, Res. 95, 102/106 (1895/1900); E. Heuser и R. Sieber, Z. Angw. 26, 801 (1913).

щиеся при этом соединения лигнина с галоидами растворимы в сульфите натрия, щелочи и в других соответствующих реагентах.

К этим растворам относится все то, что уже было сказано в отношении растворов, полученных после щелочной и сульфитной варки. Углеводы и пектиновые вещества отчасти переходят в этот раствор и находятся там частично в неизменном состоянии, частично в виде сахаров или продуктов их окисления. Так как эти жидкости не обнаруживают вначале кислой реакции, которая появляется только по мере того, как на ряду с присоединением галоида идет также и замещение или окисление, то в этом случае можно считаться с наличием гидролиза в значительно меньшей степени, чем в случае варки под давлением с кислыми сульфитами, особенно если работать в разбавленных растворах и при комнатной температуре.

Отчасти по этой причине переход углеводов волокна в раствор при действии хлора и сульфита натрия происходит в значительно меньшей степени, чем при экстракции сильными щелочами.¹ Это относится как к действию хлора, так и к аналогичному действию двуокиси хлора (ср. стр. 101)² и подтвердилось также и на таких растительных материалах, которые содержат очень большие количества углеводов, как, напр., на исландском мхе и семенах каменного ореха, так что получение лишенина и маннана из этих материалов значительно упрощается после удаления продуктов, разрушаемых хлором.

С другой стороны, при более продолжительном воздействии хлора (это же относится и к брому)³ углеводы, и в первую очередь сама целлюлоза,⁴ разрушаются, так что в препаратах, полученных при экстракции сульфитом, можно ожидать наличия продуктов разложения. Таким образом однородность получаемых лигниновых препаратов и степень повреждения остающихся углеводов, в частности целлюлозы, зависит от условий, при которых происходит действие галоидов.

Обширные исследования по вопросу об изолировании лигниновых препаратов или, точнее, продуктов разрушения лигнина при действии хлора (в особенности на волокна джута) принадлежат Кроссу и Бивену.⁵ Джутовое волокно, содержащее особенно большое количество лигнина, после обработки хлорной водой образует «лигнинхлорид», извлекаемый спиртом, а также сульфитом натрия или щелочью. Кросс и Бивен изолировали этот препарат путем выливания спиртового раствора в воду, при чем выпадал желтый хлопьевидный осадок. Кросс и Бивен доказали, что этот препарат содержит большое количество хлора, так что действие хлора на эту компоненту клеточных стенок происходит преимущественно за счет присоединения хлора или замещения хлором.

Для всех продуктов хлорирования, полученных до настоящего времени, не имеется никакого доказательства их однородности, поэтому формула, предложенная для продуктов хлорирования джута и различные предположения об их строении не имеют в настоящее время никакого серьезного значения.

Так как на ряду с присоединением или замещением галоидом происходит по всей вероятности и окисление, то эти препараты являются повидимому сильно измененными, сравнительно с исходным продуктом. Это предположение делается еще более вероятным благодаря наблюдениям Шмидта,⁶ что и при более мягком действии двуокиси хлора также происходит разрушение.

¹ Исключение составляют, повидимому, пектиновые вещества, которые растворяются при действии хлора и сульфита натрия или двуокиси хлора и сульфита натрия. Ср. стр. 57 и 95—96.

² E. Schmidt, B. 54, 1860 (1921); E. Schmidt, E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 101 (1923).

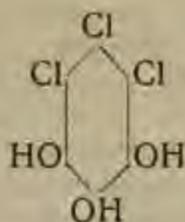
³ H. Müller, Die Zellulosefaser, 27; Bied. Ztrbl. Agrik. Chem. 11, 273 (1877).

⁴ Ср. M. Renker, Ueber Bestimmungsmethoden der Cellulose, 2 изд., 46, 86 и след. (1910); E. Heuser и W. Niehammer, P. F. 21, 52 (1923).

⁵ Cross-Bevan, стр. 94, 96, 101, 102, 135, 136, 137 (1903); ср. также стр. 104/105, где приведены данные о лигниновых препаратах из испанского красного дерева (Mahagoni).

⁶ E. Schmidt, W. Haag и L. Sperling, B. 58, 1394 (1925).

Необходимо также упомянуть, что при осторожном нагревании продукт хлорирования сублимируется, при чем получают хлорированные хиноны, при восстановлении которых Кросс и Бивен¹ получили продукт, принятый ими за трихлорпирогаллол.



Трихлорпирогаллол

В общем, метод отделения лигнина действием хлора больше пригоден для количественного определения остающейся целлюлозы, чем для препаративного получения лигнина. При определении содержания целлюлозы в естественном волокне можно применять как хлор, так и бром (ср. стр. 158, 161).

Отделение лигнина действием двуокиси хлора и сульфита натрия (ледяной уксусной кислоты, спирта)

Двуокись хлора действует на растительную клеточную мембрану совершенно аналогично хлору.² Этот реагент предложен в последние годы Эрихом Шмидтом³ в различных модификациях для отделения лигнина от клеточных материалов.

Двуокись хлора имеет перед хлором то преимущество, что она, с одной стороны, мало затрагивает углеводы, находящиеся в клеточной стенке, и с другой стороны—дает возможность при повторном действии настолько разрушить лигнин, что он полностью может быть отделен в виде легко растворимых продуктов разрушения. При этом становится возможным выделить все углеводные составные части клеточной стенки (углеводы и пектиновые кислоты) и тем самым произвести отчетливое разграничение между этими продуктами и собственно лигнином, чего нельзя достигнуть при обработке горячими кислыми сульфитами и горячими щелочами (ср. стр. 93, 95).

Действие двуокиси хлора на растительную мембрану происходит так же, как и действие хлора, в две фазы: 1) действие двуокиси хлора на материал клеточных стенок, 2) растворение продуктов разрушения при действии разных растворителей, напр., сульфита натрия, ледяной уксусн. к-ты, спирта и др.

Выделение при действии двуокиси хлора и сульфита натрия происходит, по данным Шмидта,⁴ при обработке предварительно тщательно очищенного растительного материала 0,25% или более высоко концентрированными (5—6%) водными растворами двуокиси хлора в сосудах под давлением при комнатной температуре. Обработка производится до тех пор, пока не прекратится расход двуокиси хлора.

Определение содержания двуокиси хлора происходит объемным путем—титрованием иодистым калием и тиосульфатом по специальному, выработанному Шмидтом и Грауманом,⁵ методу.

¹ Cross-Bevan, стр. 102; ср. также E. Heuser и R. Sieber, Z. Angw. 26, 806 (1913).

² Ср. E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 101 (1923).

³ E. Schmidt и E. Graumann, B. 54, 1860 (1921); E. Schmidt и F. Duysen, B. 54, 3241 (1921); E. Schmidt и E. Graumann, B. 55, 1532 (1922); E. Schmidt и соудрн., B. 56, 26 (1923); E. Schmidt и A. Miermeister, B. 56, 1438 (1923); E. Schmidt и Malyoth, B. 57, 1834 (1924); E. Schmidt, W. Haag и L. Sperling, B. 58, 1394 (1925).

⁴ E. Schmidt и Malyoth, B. 57, 1834 (1924); E. Schmidt, E. Geister, P. Arndt и F. Jhlow, B. 56, 24 (1923); более детальные указания см. в главе о получении чистой целлюлозы, стр. 159 этой книги.

⁵ E. Schmidt и E. Graumann, B. 54, 1862 (1921); 55, 1532 (1922); ср. также стр. 159 этой книги.

В одном из описанных случаев¹ мелко размолотая древесная мука² букowego дерева после удаления смол обрабатывалась в течение 72 часов раствором двуокиси хлора. После обработки раствор отсасывался, и древесная мука тщательно промывалась водой.

Вторая стадия при отделении лигнина заключается в действии горячего 2% водного раствора сульфита натрия, прибавляемого при сильном механическом помешивании до тех пор, пока раствор не даст на лакмус щелочную реакцию. Время воздействия один час. После тщательной промывки препарат снова обрабатывается двуокисью хлора и сульфитом натрия для полного удаления всех продуктов, разрушающихся при действии двуокиси хлора. При действии двуокиси хлора часть нецеллюлозных компонент древесины становится растворимой и переходит в водный раствор двуокиси хлора или в промывные воды; другая часть растворяется при действии сульфита часть же остается связанной вместе с целлюлозой. Если древесная мука исчерпывающе обработана двуокисью хлора, то среди нецеллюлозных примесей, остающихся с целлюлозой, уже не имеется лигнина. Лигнин находится в более или менее разрушенной форме в растворах.

Для выделения его из этих растворов (из щелоков после обработки двуокисью хлора и сульфитом) растворы сначала диализируются водой в пергаментных трубочках до отрицательной реакции на хлор и кислоту, и затем общий фильтрат выпаривается в вакууме при 60°. Для того чтобы произвести возможно более полно отделение лигниновых компонент от перешедших в раствор из клетки углеводов, сухой остаток повторно обрабатывают 6% раствором двуокиси хлора. Лигниновые препараты, которые находятся в значительно разрушенном состоянии, отделяются от углеводов экстракцией сухого остатка, полученного из раствора двуокиси хлора, горячим спиртом, при чем углеводы после экстракции остаются в виде белого хрупкого порошка. Продукты разрушения лигнина получают из спиртового экстракта в виде сиропа, превращающегося в желтый порошок при растирании с петролевым эфиром.

ТАБЛИЦА 6

Сравнение разделения компонент клеточных стенок при натронной и сульфитной варке в обработке двуокисью хлора

	Нерастворенная часть содержит целл.	Растворенная часть	
		Содержит углеводы и пектиновые к-ты	Осажденные лигниновые препараты
* Натронная варка	Чистую	Разрушенные (продукты окисления, образование сахариновых к-т)	Разрушены и смешаны с углеводами; при осторожной обработке и соотв. клеточном материале возможно повидимому получить в незначительно разрушенном состоянии и без примеси углеводов (Бекманн и Лише)
Сульфитная варка	Чистую	Разрушенные (частично гидролизваны до сахаров)	Лигнинсульфоновые кислоты, не содержат углеводов
Обработка двуокисью хлора и сульфитом натрия	Чистую или смешанную с углеводами	Неразрушенные. Смесь углеводов (соотв. пектинов или пектиновых кислот), которые отделены от целлюлозы	Значительно разрушены, не содержат углеводов

¹ E. Schmidt и сотрудники, В. 56, 27 (1923).

² В. 54 1864 (1921); рецепт взят из E. Ungar, Diss Zürich, стр. 34 (1914).

После такого разделения нелигнинные препараты клеточной стенки получают в виде двух смешанных препаратов: 1) целлюлоза, смешанная с частью углеводов, 2) оставшая часть углеводов, в которой находятся по-видимому пектиновые кислоты, в виду их более легкого отделения и растворимости.

В таблице 6 приведена сравнительная сводка результатов разделения компонент клеточных стенок при обработке двуокисью хлора и при щелочной и сульфитной варке.

По данным Шмидта и Дюйзена¹ для отделения лигнина вместо двуокиси хлора и сульфита натрия можно с успехом применять обработку раствором двуокиси хлора в уксусной кислоте.

Этот метод имеет по сравнению с обработкой сульфитом натрия то преимущество, что лигнин, разрушенный действием двуокиси хлора, растворяется непосредственно в уксусной кислоте; этот метод является поэтому особенно применимым при микроскопическом исследовании растительных материалов.

Раствор двуокиси хлора получают так же, как и водный раствор—пропусканием газа в 50% уксусную кислоту.

Наконец, Шмидт и Мирмайстер² рекомендуют для отделения лигнина из клеточных стенок более низких (по систематике) растений вместо последующей обработки сульфитом натрия обработку спиртом, который, как при хлорном методе Кросса и Бивена, непосредственно растворяет компоненты, разрушенные двуокисью хлора; растворы сульфита натрия, имеющие щелочную реакцию, могут при соответствующих условиях полностью растворить клеточную мембрану этих растений.

Основываясь на действии двуокиси хлора, Шмидт³ предложил называть лигнином те компоненты клетки, которые переходят в раствор при действии двуокиси хлора и последующей обработке сульфитными растворами или при обработке раствором двуокиси хлора в ледяной уксусной кислоте.⁴ В соответствии с предложением Пейена и др.⁵ Шмидт называет нерастворимые части клетчатки скелетными веществами, а растворимые—инкрустами. Однако, по нашему мнению, нельзя основывать подразделение компонент клеточных стенок только на действии двуокиси хлора.

Шмидт считает, что углеводы или сходные с ними вещества, переходящие в раствор вместе с продуктами разрушения лигнина, имеют⁶ связь с лигнином, а те, которые остаются с целлюлозой, связаны с целлюлозой. Однако до тех пор, пока не будет доказано существование стехиометрических соотношений между этими углеводами и лигниновыми компонентами или целлюлозой, будет значительно правильнее считать случайным это соединение углеводов с продуктами разрушения лигнина или целлюлозой, произошедшее в результате действия различных реагентов. Мы считаем, что несмотря на всю ценность метода обработки двуокисью хлора, выработанного Шмидтом и его сотрудниками, мы все же не имеем еще в настоящее время возможности решить—находится ли та или другая все еще трудно определяемая фракция углеводов, выделяемая при обработке, в соединении с целлюлозой или со специфическим лигниновым комплексом в неизменной клеточной стенке. Для разрешения этого трудного вопроса желательно прибегнуть к помощи

¹ E. Schmidt и F. Duysen, В. 54, 3241 (1921).

² E. Schmidt и A. Miermeister, В. 56, 1438 (1923).

³ E. Schmidt и E. Graumann, В. 54, 1860 (1921); E. Schmidt и сотрудн., В. 56, 24 (1923).

⁴ E. Schmidt и F. Duysen, В. 54, 3241 (1921).

⁵ Ср. стр. 20—22 этой книги.

⁶ Если глюкуроновая кислота, обнаруженная Шмидтом среди исходных материалов, обязана своим происхождением, как это мы и предполагаем, пектиновым кислотам, то является мало вероятным, что этот продукт соединен в клетке со специфическим лигниновым комплексом. Наличие пектиновых кислот в клеточных тканях, содержащих небольшое количество лигнина, а также и в фруктовом соке не говорит за необходимость существования связи лигнина с материалом, являющимся источником уроновых кислот, как это предполагается по схеме строения клеточной мембраны по Шмидту [E. Schmidt, W. Haag и L. Sperling, В. 58, 1394 (1925)]—

других методов отделения, производящих отделение лигнинового комплекса от клеточной оболочки значительно более мягкими средствами, чем это имеет место при энергичном действии двуокиси хлора уже при комнатной температуре.¹

По этим причинам мы считаем целесообразным в последующем изложении сохранить уже принятое подразделение компонент клеточных стенок на три части: целлюлозу, сопровождающие углеводы (соотв. пектины) и лигнин.² На основании действия двуокиси хлора можно сделать те же выводы о составе клетчатки, которые были уже сделаны при рассмотрении вопроса о хлорном методе отделения лигнина. Тот характерный факт, что при отделении лигнина по Шмидту углеводы, входящие в состав клеточных стенок, разрушаются незначительно, а лигнин претерпевает значительные изменения, позволяет сделать заключение о том, что лигнин все же³ представляет собою компоненту, принципиально отличающуюся от этих углеводов. Если ограничиться определением лигнина как такой компоненты, которая разрушается при действии двуокиси хлора, то мы избежим ряда недоразумений⁴ в отношении количественного определения лигнина.

С помощью двуокиси хлора нельзя также полностью разграничить между скелетными веществами и инкрустами, что особенно ясно видно в случае низших растений. При последовательном проведении принципа Шмидта в отношении разделения компонент, нужно прийти к заключению, что растения эти состоят целиком из инкрустов, и для того, чтобы сохранить это подразделение на два класса веществ, необходимо произвести изменения в методах экстракции. Подразделение на скелетные вещества и инкрусты должно в меньшей степени основываться на произвольно выбранных методах отделения, а в основном исходить из значения различных компонент клеточных стенок для защиты тела растений.

Отделение лигнина действием азотной кислоты

Естественные растительные волокна уже давно отделяли от нецеллюлозных веществ действием азотной кислоты или смесей, содержащих азотную кислоту. Еще Пайен⁵ применил для выделения целлюлозы из клеточных стенок на ряду с прочими реагентами азотную кислоту и получил при этом сравнительно чистые препараты целлюлозы. В дальнейшем другие авторы⁶ производили обработку древесины азотной кислотой и применяли для этого крепкие смеси, как, например, царскую водку.⁷ Шульце⁸ применял, как известно, для отделения целлюлозы от примесей азотную кислоту и бертолетову соль. Едва ли стоит упоминать, что при действии этих энергичных реагентов разрушается не только лигнин и другие составные части клеточных стенок, но и сама целлюлоза.⁹ Обработку с разбавленной азотной кислотой при соответственно более высокой температуре стали применять позднее. Лифшютц¹⁰ производил удаление примесей из сосновой древесины действием водного раствора, содержащего 32% серной кислоты и 18—20% азотной кислоты при

¹ Ср. W. Fuchs и E. Honsig, В. 59, 2851 (1926).

² Противоположную точку зрения см. E. Schmidt, W. Haag и L. Sperling, В. 58, 1397 (1925).

³ Ср. также взгляды K. Jonas'a, Z. Angw. 34, 289 (1921); R. Willstätter и L. Kalb, В. 55, 2637 (1922). и др.

⁴ Ср. E. Heuser, В. 56, 907 (1923); E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 101 (1923); A. Cleve и Euler, Cell. 4, 109 (1923); E. Heuser, В. 59, 598 (1926); W. Fuchs и E. Honsig, В. 59, 2851 (1926); E. Schmidt, W. Haag и L. Sperling, В. 58, 1394 (1925).

⁵ A. Payen, C. r. 7, 1052 (1838); 8, 51, 169; 9, 149 (1839); Ann. Sci. Nat. [2] 2, 21 (1839); Mém. sur les développements des végétaux, стр. 271.

⁶ Coupiér и Mellier, 1852; Barne и Blondel, D. 164, 464 (1862); 172, 238 (1864).

⁷ Z. Orioli, Fredet и Mattussièrè, 1865; Z. Orioli, Bl. M. (1869).

⁸ F. Schulze, C. 321 (1857); J. 491 (1857).

⁹ Ср. Sacc, J. pr. 46, 430 (1849); A. Ch. 25, 218 (1848).

¹⁰ J. Lifschütz, В. 24, 1186 (1891).

45—50° в течение 15 часов; при комнатной температуре время воздействия около 30 часов. Кросс и Бивен¹ извлекали нецеллюлозные примеси из джутового волокна обработкой 5—10% азотной кислотой при 50—80°.

В последнее время проведены многочисленные опыты в заводском масштабе по обработке дерева горячей разбавленной азотной кислотой.² Выделение целлюлозы производилось при последующей обработке горячим раствором сульфата натрия, однако все еще не имеется детального исследования изменения примесей и лигниновых компонент при этой обработке; было отмечено, что в варочных щелоках содержатся щавелевая кислота и низшие жирные кислоты.³

Отделение лигнина действием фенолов

В отличие от всех других методов, предложенных для отделения лигнина, этот метод заключается в обработке не водным раствором, а органическим растворителем.

Этот метод был впервые предложен в патенте Бюлера,⁴ который производил отделение нецеллюлозных компонент волокна от целлюлозы действием горячих масел, полученных из каменноугольной смолы, например, действием фенола. Отделение лигнина от целлюлозы по этому методу происходит не полно⁵ даже при высоких температурах, но при прибавках небольшого количества соляной кислоты,⁶ действующей по всей вероятности каталитически, степень отделения значительно увеличивается. При работе по этому методу, отделение лигнина можно проводить в значительно более короткое время и при более низкой температуре (несколько часов при 60—90°), чем при работе по первоначальному патенту Бюлера (48 часов при 180°), так что Кальб и Шоллер⁷ предложили фенольный метод (в присутствии небольших количеств соляной кислоты) для количественного определения целлюлозы.

Кальб и Шоллер обрабатывали 4 г предварительно подготовленного клеточного материала (древесная мука, проэкстрагированная водой и ацетоном)⁸ 50-ю г сухого расплавленного фенола, к которому прибавлено требуемое количество концентрированной соляной кислоты (около 0,1% HCl от взятого количества фенола). Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в закрытом сосуде при периодическом помешивании. По окончании реакции (которая длится от 3 до 4 часов или еще меньше) продукт выливается в воду и прибавляется минимально возможное количество едкого натра для растворения фенола и выделенного лигнина. Остающаяся целлюлоза может быть определена обычным путем (ср. стр. 165).

Для выделения компонент клеточных стенок, растворимых в феноле, Хилмер⁹ отфильтровывал оставшуюся нерастворимую целлюлозу через хлопчатобумажный фильтр (фильтровальная воронка нагревалась до температуры, соответствующей точке плавления фенола), и лигнин осаждался из фильтрата прибавкой эфира. Осажденный лигнин отфильтровывался по возможности в токе сухого воздуха. После высушивания и растирания в порошок полученные лигниновые препараты могут быть подвергнуты дальнейшей „очистке“ путем растворения в ацетоне и экстрагирования эфиром в аппарате Сокслета. Само собой понятно, что препараты, полученные подобным образом, ни в коей мере не

¹ Cross-Bevan, 97; ср. также Cross-Bevan, E. P. 409 (1894).

² D. R. P. 391 713, 395 191, 395 192 (Kraus); Wehbl. Papierfabr. 1513 (1926); Доклад на собрании о-ва целлюлозных и бумажных промышленников и инженеров, 1925; ср. также Kraus, Z. Angw. 39, 337 (1926); ср. также O. Routala и J. Sevón, Cell. 7, 113 (1926).

³ J. Lifschütz, B. 24, 1186 (1891).

⁴ P. A. Bühler, D. R. P. 94 467 (1897); Z. Angw. 11, 119 (1898); Ch. 1, 26, 138 (1908).

⁵ M. Renker, Bestimmungsmethoden der Cellulose, 2 изд., стр. 81 (1910).

⁶ D. R. P. 326 705; 328 783 (1919), (R. Hartmuth); L. Kalb и V. Scholler, Cell. 4, 37 (1923); D. R. P. 365 287 (1920).

⁷ L. Kalb и V. Scholler, Cell. 4, 38 (1923).

⁸ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 34, (1914).

⁹ A. Hillmer, Cell. 6, 184 (1925).

являются однородными. Они получены в виде аморфных продуктов, окрашенных в коричневый или почти черный цвет, и с средним составом 64—65% С, 5% Н, около 30% О и 12% метоксила. Лигниновые препараты, отделенные с помощью фенола, значительно отличаются от лигнина, находящегося в клеточной стенке. Ионас,¹ Кальб и Шоллер² и Хильмер³ считают, что процессы растворения в феноле сопровождаются химическим взаимодействием лигниновых компонент с фенолом, так что фенол в результате конденсации вступает в углеродный скелет молекулы лигнина. Эти выводы основываются на более высоком содержании углерода в „фенол-лигнине“ по сравнению с лигниновыми препаратами, выделенными действием водных реагентов (ср. стр. 93—96).

Более убедительны в этом смысле указания Кальба и Шоллера, опыты которых были позднее значительно расширены Хильмером, на то, что лигниновые препараты, полученные при действии хлорфенола, содержат хлор. Кроме фенола и хлорфенола можно применять и другие фенолы, так, напр., подходящим для отделения лигнина оказался резорцин, при чем образуются соответствующие феноллигнины.

б) Отделение лигнина путем растворения целлюлозы

Все вышеприведенные методы отделения лигнина путем растворения его основываются повидимому на химических изменениях лигнина, при чем целлюлоза остается нерастворенной. Отделение происходит тем легче, чем более химически изменен или разрушен лигнин. Можно, наоборот, как это и производится в нижеописываемых методах, производить отделение целлюлозы от лигнина растворением целлюлозы путем ее значительного разрушения; лигнин при этом остается нерастворенным. Наиболее важными и ценными реагентами при этом методе отделения являются концентрированные кислоты. Медно-аммиачный раствор⁴ (швейцеров раствор, ср. стр. 192) нельзя применять для этой цели, так как он частично растворяет лигнин. Этот факт доказывается прежде всего наличием метоксильных групп⁵ в целлюлозных препаратах, полученных из этих растворов после экстракции и подкисления⁶.

Так же как и целлюлоза, остающаяся нерастворимой и химически неизменной при всех выше описанных методах отделения все же содержит, несмотря на все принимаемые предосторожности, некоторое количество разрушенной целлюлозы, лигнина, остающийся нерастворимым при нижеописываемых методах отделения, все же претерпевает некоторые изменения. Однако, так как можно считать, что компоненты, остающиеся нерастворимыми, разрушаются от действия реагентов в меньшей степени, чем те компоненты, которые переходят в раствор, то при этих методах отделения можно ожидать получения лигниновых препаратов, которые значительно более приближаются по своему составу к исходным продуктам, находящимся в клеточных стенках.

Выделение лигнина действием концентрированной HCl

В 1913 году Вильштеттер и Цехмейстер⁷ нашли, что наиболее удобным реагентом для быстрого и полного осахаривания целлюлозы при комнатной температуре является высококонцентрированная соляная кислота ($d=1,21$, около 41%). Это наблюдение было в дальнейшем многократно использовано

¹ K. Jonas, Z. Angw. 34, 289 (1921).

² L. Kalb и V. Schoeller, Cell. 4, 37 (1923).

³ A. Hillmer, Cell. 6, 180, 183 (1925).

⁴ E. Frémy и M. Terreil, Bl. (2) 9, 436 (1868); E. Frémy, C. r. 83, 1136 (1876); M. Renker, Bestimmungsmethoden der Cellulose, 2 изд., стр. 24, 83, 85 (1910); W. Hoffmeitser, Landwirtschafts. Jahrbuch 17, 239 (1888); J. König, Z. N. G. 12, 388 (1906); Cross-Bevan, стр. 114.

⁵ Наличие метоксильных групп может быть объяснено наличием пектиновых веществ.

⁶ R. Murdfield, Diss. Münster стр. 41 (1906); E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 83 и сл. (1914).

⁷ Willstätter и L. Zechmeister, 46, 2401 (1913).

для отделения лигниновых препаратов, так как при этих условиях лигнин не растворяется.¹

Вильштеттер и Кальб обрабатывали 200 г просеянной древесной муки, полученной из ели и предварительно очищенной обработкой водой и уксусом,² 4-мя л соляной кислоты уд. веса 1,21 в течение 4 часов при комнатной температуре и при периодическом встряхивании. Затем прибавляли 1300 г мелкоизмельченного льда, оставляли смесь стоять еще 18 часов при комнатной температуре, разбавляли 1300 см³ воды и отфильтровывали оставшийся нерастворимый лигнин через хлопчатобумажную ткань. Лигнин промывался сначала большим количеством 18% соляной кислоты и затем водой. Для полного удаления остатков соляной кислоты из лигниновых препаратов Вильштеттер и Кальб производили добавочную обработку горячей водой или разбавленным раствором соды, при чем получали препарат, не содержащий хлора. Полученный таким образом лигниновый препарат обладает желто-коричневой окраской и содержит наряду с небольшими количествами осаживаемых продуктов около 1,3% золы. Выход лигнина составляет около 26—28% от общего количества древесной массы. При тех же условиях обработки авторы получили из просеянной муки красного бука около 23% лигниновых препаратов, окрашенных в коричневый или в желто-серый цвет.

Благодаря сравнительной легкости проведения этого метода в лабораторном масштабе, а также в виду часто высказываемых взглядов,³ что лигниновые препараты во время подобного отделения претерпевают химические изменения в минимальной степени, лигнин, выделенный действием соляной кислоты, явился в последнее время объектом для исследования вопросов строения лигнина.

Утверждение, что лигнин, выделенный действием концентрированной соляной кислоты, является менее разрушенным, чем, напр., лигнин, выделяемый при варке под давлением с разбавленными растворами сульфата кальция, или при работе по другим методам, требует, по моему мнению, дополнительных доказательств. Все же существенным и несомненным является тот факт, что в данном случае мы имеем препараты лигнина, которые получены из клеточной ткани принципиально другим путем, чем все вышеописанные препараты, и исследование их и сравнение с вышеописанными может дать дальнейшее подтверждение для уже сделанных выводов по вопросу строения лигнина.

Все имеющиеся работы расходятся однако по вопросу о том, насколько углеводы, находящиеся в клеточной стенке, отделяются от лигниновых компонент при подобной обработке соляной кислотой. В то время как Унгар⁴ получил лигниновые препараты, практически не содержащие углеводов, Хегглюнд⁵ и Кюршнер⁶ указывают на присутствие в этих препаратах значительных количеств пентозанов и на этом основании делают вывод, что лигнин химически связан с углеводами. Однако при тщательной обработке этих лигни-

¹ Willstätter и L. Kalb, В. 55, 2637 (1922); E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 69, 74 (1914); J. König и E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembran, 58 (1914); J. Springer, Berlin; E. Heuser и C. Skögldebrand, Z. Angw. 32, 41 (1919); P. Waentig и E. Kerényi, Zellstoffchemische Abhandlungen I, 67 (1920); ср. также данные на стр. 47; C. Schwalbe, и E. Becker, Z. Angw. 32, 229 (1919); E. Erdmann, Z. Angw. 34, 313 (1921); F. Fischer и H. Schrader, Abb. Kohle, V, 107 (1922); E. Hägglund, В. 56, 1866 (1923); Cell. 4, 74 (1923) и др.

² E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 74 (1914).

³ K. Jonas, Z. Angw. 34, 289 (1921); C. Schwalbe, Z. Angw. 36, 174 (1923); Strache-Lant, Kohlenchemie, стр. 158; K. Kürschner, Brennstoffchemie, 6, 118 (1925); Zur Chemie der Ligninkörper в сборнике хим. и хим.-техн. докладов, Штутгарт, стр. 32 (1925).

⁴ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 70, 75, (1914); ср. также P. Waentig и W. Gierisch, Z. Angw. 32, 174 (1919).

⁵ E. Hägglund, В. 56, 1866 (1923); Cell. 4, 73 (1923); Hönig—Festschrift, стр. 24 (1923). На осадок фтороглюцида, растворимого в спирту, выделенного E. Hägglund'ом и C. Björkman'ом [Bio. 147, 74 (1924)] при определении фурфурола в препаратах лигнина (полученных действием соляной кислоты), E. Hägglund и T. Rosenqvist [Bio. 179, 376 (1926)] выделали оксиметилфурфурол и метилфурфурол.

⁶ K. Kürschner, Brennstoffchemie 6, 119 (1925); Hönig—Festschrift стр. 36 (1923).

новых препаратов теплыми разбавленными кислотами все примеси полностью удаляются и получают лигниновые препараты, не содержащие углеводов. Полное непосредственное удаление углеводов, находящихся в клеточной стенке, или получение лигниновых препаратов, содержащих большее или меньшее количество углеводов или пектиновых кислот, зависит по всей вероятности от интенсивности кислотной обработки. На основании имеющихся опытов едва ли можно решить, удерживаются ли углеводы в этих лигниновых препаратах химической связью или же имеется смесь, которая остается в результате неполного удаления углеводов при действии холодной концентрированной соляной кислоты.¹

Более существенным является тот факт, что лигниновые препараты можно получить без примеси углеводов, так как состав их, благодаря иному методу выделения лигнина, представляет существенный интерес.

Хегглунд² произвел полный анализ этих препаратов и нашел, что на 10 углеродных атомов приходится 1 группа OSn_3 . Эти данные имеют большое значение для определения состава лигнина, полученного действием соляной кислоты, и совпадают с аналитическими данными двух других лигниновых препаратов, полученных совершенно иным путем (лигнин, полученный Бекманом и Лише из соломы озимой ржи действием разбавленных щелочей, и лигнин, полученный из сульфитных шелоков по Хенигу и Фуксу). Также и при других реакциях распада, как, напр., при сплавлении с едким кали, лигниновые препараты, полученные действием соляной кислоты, ведут себя аналогично другим препаратам лигнина. Так, напр., Хейзер и Винсвольд³ нашли, что при щелочной плавке солянокислого лигнина образуется пирокатехин (9% от количества лигнина) и протокатеховая кислота (19%) в тех же количествах, как это было найдено Хенигом и Фуксом.

Совпадение состава и идентичность продуктов, получаемых в результате щелочной плавки для всех трех лигниновых препаратов, полученных различным путем из клеточных материалов, приводит нас к выводу, что родоначальником всех этих препаратов является продукт, находящийся в клеточной мембране и отличающийся по характеру от углеводов и пектиновых кислот. Этот продукт во всех растительных мембранах является химически идентичным или весьма близким по составу.

Однако препараты, полученные действием соляной кислоты, значительно отличаются по своим физическим свойствам, и в первую очередь по растворимости, от препаратов, выделенных действием щелочей или при сульфитной варке. Препараты, полученные при выделении соляной кислотой, труднее растворяются в различных растворителях, в частности не растворяются в феноле, пиридине, ледяной уксусной кислоте и разбавленных щелоках,⁴ в то время как лигнин, выделенный действием щелочи (характерным представителем этой группы являются препараты, полученные Бекманом и Лише), легко растворяется в этих растворителях.

Необходимо также указать на существенное отличие этих препаратов от препаратов, полученных при действии кислых сульфитов. Лигнин, полученный действием соляной кислоты, не растворяется или растворяется только частично в сульфитных шелоках при условиях сульфитной варки.⁵ Необходимо провести специальные исследования для того, чтобы выяснить, основываются ли эти различия на различии химического состава, или на различной степени дисперсности (величина частиц, величина поверхности)⁶ препаратов. Послед-

¹ Ср. E. Heuser, Cell. 4, 77, 85 (1923); E. Hägglund, Cell. 4, стр. 84 (1923); K. Kürschner, Brennstoffchemie 6, 124 (1925).

² E. Hägglund, Cell. 4, 76 (1923); ср. также E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 75 (1914).

³ E. Heuser и A. Winsvold, B. 56, 903 (1923).

⁴ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 77 (1914); E. Hägglund, Arkiv för Kemi 7, № 8 (1918); ср. также E. Heuser, R. Schmitt и L. Gunkel, Cell. 2, 81 (1921).

⁵ W. Fuchs, Z. Angw. 35, 579 (1922); K. Kürschner, Brennstoffchemie 6, 122 (1925).

⁶ Этим повидимому объясняется различная адсорбционная способность одревесневшей мембраны и выделенных из нее лигниновых препаратов, ср. Ungar, Diss. Zürich, стр. 57 внизу.

нее предположение является вполне возможным, особенно если учесть данные Бекмана и Лише¹ о том, что лигниновые растворы являются коллоидными (более или менее диспергированными в зависимости от характера растворителя), а не истинными растворами, и поэтому в данном случае понятие растворимости надо понимать не в смысле установления равновесного состояния между действительно растворенной частью и осадком, а как процесс пептизации, который подчиняется другим законам.² Поэтому до тех пор, пока не будет выяснено различие между лигнином, выделенным действием соляной кислоты, и лигнином, выделенным действием щелочи,—едва ли можно будет решить, какой из этих препаратов является химически более измененным по отношению к исходному продукту, находящемуся в клеточной мембране.

В лигнин, выделенный действием соляной кислоты, так же, как и в вышеописанные лигниновые препараты, можно ввести при соответствующей обработке, благодаря наличию гидроксильных групп, ацетильные и метильные группы. Прингсхейм и Магнус³ вводили в лигниновые препараты, выделенные из хвойных деревьев действием соляной кислоты, при обработке уксусным ангидридом в пиридиновом растворе, 19,85% уксусной кислоты. Так как состав этих лигниновых препаратов не был определен, то остается неизвестным количество углеродных атомов, отвечающих подобному поглощению уксусной кислоты. Так как в хвойных деревьях, из которых были выделены исследуемые лигниновые препараты, содержалось 5,7% уксусной кислоты, а общее содержание лигнина в древесине составляло около 30%, то Прингсхейм и Магнус считают, что все количество уксусной кислоты, имеющейся в дереве, соответствует ацетильным группам, находящимся в лигнине;⁴ при этом предположении %-ное содержание ацетильных групп в лигнине дерева точно совпадает с %-ным содержанием ацетильных групп в препаратах, подвергнутых последующему ацетилированию. Эта гипотеза естественно предполагает, что при условиях обработки концентрированной соляной кислотой ацетилированный лигнин теряет свои ацетильные группы и что эти группы ни в коем случае не принадлежат пектиновым веществам.

Хейзер и его сотрудники⁵ ввели в лигнин, выделенный соляной кислотой при обработке диметилсульфатом и щелочью, по одной добавочной метильной группе на каждую уже имеющуюся метоксильную группу; так что можно принять, исходя из состава, определенного Хегглюндом, для лигнина, выделенного соляной кислотой и не содержащего примесей углеводов, что на каждые 10 углеродных атомов приходится, кроме уже имеющейся метоксильной группы, по одной гидроксильной группе, способной к этерификации.

Лигнин, полученный с помощью соляной кислоты, подвергали также и другим энергичным химическим воздействиям, при чем надеялись получить хоть какие-нибудь данные о строении лигнина—за отсутствием более мягких способов его деструкции. При дистилляции этого продукта при нормальном давлении Хейзер и Скиолдебранд⁶ получили на ряду со смолистыми веществами, которых они детально не исследовали, также и водную фракцию,

¹ E. Beckmann и O. Liesche, *Bio.* 121, 295 (1921); ср. также A. W. Schorger, *Ind. Eng.* 15, 812 (1923); M. Sauer и J. Ribarič, *Koll. B.* 24, 157 (1927).

² W. Ostwald, *Koll. Z.* 41, 163 (1927); A. v. Buzagh, *Koll. Z.* 41, 169 (1927); W. Ostwald и Steiner, *Koll. B.* 21, 104 (1925).

³ H. Pringsheim и H. Magnus, *H.* 105, 181 (1919); P. Karrer и Bodding-Wiger, *Helv.* 6, 817 818 (1923).

⁴ Ср. также взгляды K. Jonas'a, *Z. Angw.* 34, 289 (1921). Часто высказывалось предположение, что лигнин, находящийся в клеточной мембране, содержит ацетильные группы; Wm. E. Cross, *B.* 43, 1526 (1910); Wm. E. Cross и B. Tollens, *C. H.* 1,971 1911, M. Hönig, *Ch. Z.* 36, 889 (1921); Cross-Bevan, *Res.* (1910/1922); стр. 101. H. Magnus, *Theorie und Praxis der Strohaufschlissung*, Berlin, стр. 10 (1919) ср. Strache—Lant, стр. 166. Однако до настоящего времени не удалось выделить лигнин, содержащий ацетильные группы, что конечно полностью решило бы вопрос. Ср. также H. Pringsheim, *H.* 105, 180 (1919).

⁵ E. Heuser, R. Schmitt и L. Gunkel, *Cell.* 2, 81 (1921).

⁶ E. Heuser и C. Skjöldebrand, *Z. Angw.* 32, 41 (1919).

в которой были обнаружены метиловый спирт, ацетон и уксусная кислота. При перегонке в вакууме Тропш¹ получил продукты, из которых он хотя и не выделял отдельных компонент, но обнаружил наличие значительного количества продуктов фенольного характера.

Пикте и Гаулис² впервые детально исследовали продукты, получающиеся при перегонке в вакууме, и нашли среди них на ряду с фенольными веществами насыщенные и ненасыщенные углеводороды. Из веществ фенольного характера им удалось изолировать и идентифицировать эйгенол (ср. стр. 99), из углеводородов — мелен. Фукс³ получил при сплавлении с едким кали лигнина, выделенного соляной кислотой, 16—18% протокатеховой кислоты. При перегонке с серебряным порошком он получил, на ряду с пирокатехином, гваяколом, эйгенолом, меленом и др., также и небольшие количества оксиметилфурфурола.

При перегонке лигнина, выделенного соляной кислотой с перегретым паром при 280—300°, Фукс получил примерно те же продукты, что и при перегонке с серебряным порошком. Однако выход оксиметилфурфурола увеличился почти в 10 раз.

Вильштетер и Кальб⁴ нагревали лигнин, выделенный из ели, с иодистоводородной кислотой и красным фосфором в запаянной трубке в течение нескольких часов до 250° и получили при этом смесь насыщенных полициклических углеводородов. Так как углеводы, как, напр., ксилоза, глюкоза и целлюлоза, образуют при этих же условиях аналогичные продукты, то Вильштетер и Кальб заключили, что лигнин примыкает по свойствам к углеводам. В связи с этим было бы интересно определить, как изменяются при обработке иодистым водородом и красным фосфором соединения фенольного типа, как, напр., флавоны и флавонолы.

Из этих данных было выведено заключение, что в лигнине имеются ароматические и углеводные группы, но мы не будем останавливаться на этом вопросе подробнее.

Выделение лигниновых препаратов из дерева действием высоко концентрированной соляной кислоты по методу Вильштетера и Цехмейстера было в последнее время изменено Кюршнером,⁵ который, не выжидая полного осахаривания углеводов соляной кислотой, уже после 15-минутного действия соляной кислоты на древесную муку, выливает продукт в горячую воду. При этом лигнин выпадает в виде зернистого осадка, а целлюлоза остается суспендированной в виде гидроцеллюлозы и легко может быть удалена. Возможно, что этот метод выделения лигнина, имеющий безусловные преимущества по сравнению с методом Вильштетера и Цехмейстера, будет более приемлемым для дальнейших исследований.

В последнее время Урбан⁶ предложил другую модификацию метода Вильштетера, применяя для выделения лигнинов обработку смесью соляной и фосфорной кислот. Преимуществом применения этой смеси является получение лигниновых препаратов, не содержащих хлора и хорошо фильтруемых. Препараты, полученные по этому методу, являются повидимому вполне аналогичными препаратам, получаемым при работе по способу Вильштетера. Также и в этих препаратах приблизительно на каждые 10 углеродных атомов приходится 1 метоксильная группа; при щелочной плавке образуется значительное количество протокатеховой кислоты, при обработке диметилсульфатом и щелочью на каждую имеющуюся метоксильную группу присоединяется одна или 1,25 добавочных метоксильных групп (это же

¹ H. Tropsh, Brennstoffchemie, 3, 321 (1922).

² A. Pictet и M. Gaulis, Helv. 6, 627 (1923).

³ W. Fuchs, B. 60, 958, 1131 (1927).

⁴ R. Willstätter и L. Kalb, B. 55, 2637 (1922).

⁵ K. Kürschner, Brennstoffchemie 6, 119 (1925).

⁶ H. Urban, Cell. 7, 73 (1926).

было установлено Хейзером и сотрудниками и для лигнина, выделенного по методу Вильштетера).

Фрейденберг и Гесс¹ считают вероятным, что из числа гидроксильных групп, имеющих в молекуле лигнина, одна обладает фенольным характером, другие же являются, повидимому, вторичными спиртовыми группами; при этом они принимают, что исследованный ими препарат лигнина имеет молекулярный вес 820.

Фрейденберг и Хардер² наблюдали, что при перегонке этого лигнинового препарата с 12% соляной кислотой образуется формальдегид с выходом около 0,7%. Авторы считают, что формальдегид связан в молекуле лигнина в виде диоксиметиленовой группы.

Выделение лигнина действием разбавленной соляной кислоты (по Грюсу)³

Этот метод заслуживает внимания, потому что лигнин разрушается при подобной обработке в значительно меньшей степени, чем при обработке концентрированной кислотой. Получаемые препараты особенно пригодны поэтому для дальнейших исследований, несмотря на то, что при работе по этому методу лигнин получается с сравнительно небольшим выходом (около 9—11% по отношению к сухой древесине). При работе по методу Грюса сосновые стружки подвергаются предварительной обработке горячей водой, спиртом и эфиром, затем разбавленным раствором едкого натра, разбавленной уксусной кислотой, горячей водой и в заключение 17% кислотой. Стружки замачиваются в равном по весу количестве соляной кислоты и после прибавки 10-кратного количества абсолютного спирта нагреваются на водяной бане в течение 5—6 часов с обратным холодильником. Из экстракта лигниновые препараты фракционированно осаждаются водой до тех пор, пока не выпадает совершенно белый осадок. Лигниновый препарат получается в виде желтоватого порошка, который плавится без разложения при 160°.

Этот препарат был исследован Фридрихом и его сотрудниками.⁴ На основании данных этой еще незаконченной работы вытекает, что эти лигниновые препараты, так же как и препараты, полученные Бекманом и Лише из соломы, легко растворимы в растворе едкого натра и показывают, в противоположность лигнину, полученному по Вильштетеру, характерные для лигнина цветные реакции. Путем повторного растворения и осаждения можно выделить фракцию, которую автор считает за однородный продукт. Молекулярный вес этого продукта около 650, содержание алкильных групп высокое — около 18% OCH_3 , при чем в результате действия спирта появляются также и этоксильные группы. Если учесть это обстоятельство, то оказывается, что лигнин содержит около 14% OCH_3 .⁵ В лигнине имеется двойная связь, обнаруживаемая действием брома, при чем авторы считают вероятным наличие энольной группы. При действии реагентов на кетонную группу можно обнаружить в этом препарате присутствие и кетонной группы. При обработке концентрированной соляной кислотой образуется нерастворимый препарат, который имеет приблизительно тот же состав, что и лигнин, полученный по Вильштетеру.

Отделение лигнина действием других кислот и смесей кислот

Кроме методов, предложенных для выделения лигнина действием высококонцентрированной соляной кислоты на углеводы, находящиеся в стенках клетки,

¹ K. Freudenberg и H. Hess, A. 448, 121 (1926).

² K. Freudenberg и M. Harder, B. 60, 581 (1927).

³ J. Grüss, Bot. 38, 361 (1921).

⁴ A. Friedrich и J. Diwald, M. 46, 31 (1925); A. Friedrich и B. Brüda, M. 46, 597 (1926); A. Friedrich, H. 168, 50 (1927).

⁵ Ср. E. Hägglund и T. Rosenqvist, Bio. 179, 380 (1926).

существуют и другие методы, по которым лигнин выделяется с помощью других кислот или их смесей. Флехсиг¹ наблюдал, что целлюлоза особенно хорошо осаживается при действии 72% серной кислоты. Эту реакцию Кениг и Румп,² а также несколько раньше Класон³ применили для выделения лигнина, при чем они обрабатывали предварительно очищенный материал клеточных стенок (древесину или растительное волокно) серной кислотой указанной концентрации при комнатной температуре до тех пор, пока в нерастворимом остатке нельзя было обнаружить присутствия целлюлозы. Оставшийся лигниновый препарат тщательно промывался; он окрашен в коричнево-черный цвет. По Кенигу и Румпу этот препарат, кроме собственно лигниновых веществ, которые могут быть удалены окислением перекисью водорода в аммиачном растворе, содержит кутиновые вещества древесины (ср. стр. 136). При действии концентрированной соляной кислоты эти препараты, по данным Класона, частично растворяются, так что в данном случае мы повидимому имеем дело с препаратами, отличающимися от лигнина, полученного действием соляной кислоты. Также и эти препараты содержат метоксильные группы,⁴ однако они не являются еще достаточно хорошо исследованными.

Паули⁵ применил для отделения лигнина нагревание продукта в течение нескольких часов при повышенной температуре с концентрированной серной кислотой, разбавленной предварительно 50% уксусной кислотой. В отличие от продукта, получающегося при действии 72% серной кислоты (этот продукт нерастворим в реакционной смеси), уксусная кислота растворяет лигнин, который может быть получен выпариванием раствора в вакууме. Более детального исследования этих препаратов не имеется, но все же необходимо принять, что благодаря химическому изменению при растворении полученный продукт существенно отличается от продуктов, выделенных действием 72% серной кислоты или концентрированной соляной кислоты.

Попытки отделения лигнина по Кенигу⁶ путем нагревания с однопроцентной соляной кислотой под давлением в 5—7 атмосфер или нагреванием со смесью серной кислоты и глицерина не имеют почти никакого значения для целей препаративного получения лигнина.

Выделение лигнина биологическим путем

В последнее время была найдена возможность⁷ отделять лигнин от других компонент клеточных стенок биологическим путем. Для этой цели подвергали древесину действию микроорганизмов, разрушающих целлюлозу, например действию бактерий или грибов, или действию личинок различных жуков. Однако и при попытках отделения лигнина по этому способу по Кюршнеру⁸ или по Швальбе и Экенстаму⁹ действием домашнего грибка (*merulius lacugmans*) авторы пришли к заключению, что при действии этого грибка наряду с значительным разрушением целлюлозы (по Швальбе и Экенстаму в дереве после действия грибка остается только около 15% целлюлозы) изменяется также и лигниновый комплекс. Швальбе и Экенстам нашли для лигнина, выделенного путем обработки концентрированной соляной

¹ E. Flechsigt, H. 7, 913 (1882); см. также H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910).

² J. König и E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, стр. 40, 50 (1914).

³ P. Klason, Bericht über die Hauptversammlung 1908 des Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker, стр. 53.

⁴ Ср. J. König и E. Rump, Chemie und Struktur, usw., стр. 40, 41.

⁵ H. Pauly, Oe. P. A. 3069, 18 Kl. 12 e.

⁶ J. König и E. Rump, Chemie und Struktur, usw., стр. 54.

⁷ Th. Lieser, Cell. 7, 156 (1926). Об отдельных деталях, которые необходимо учитывать при проведении этого метода, см. S. Waksman, Cell. 8, 98 (1927).

⁸ K. Kürchner, Cell. 8, 5 (1927); Z. Angw. 40, 224 (1927).

⁹ C. Schwalbe и A. Ekenstam, Cell. 8, 13 (1927).

кислотой дерева, разрушенного грибами, значительно меньшее содержание метоксила, а Кюршнер принимает, что при действии грибов часть лигнина гумифицируется. Фальк и Хааг¹ показали, что в зависимости от породы грибов, действующих на дерево, разрушается или лигнин, или целлюлоза.

Для того, чтобы использовать биологическое разрушение дерева для получения чистых неизменных препаратов лигнина, необходимо найти избирательно действующие организмы. О сравнении спектров поглощения ультрафиолетовых лучей „мерулиус-лигнина“ и производных кониферина см. стр. 135.

3. Методы определения лигнина

а) Качественные реакции

После того, как в предыдущей главе были рассмотрены наиболее важные препараты лигнина и сделан вывод, что лигнин значительно отличается от углеводов, находящихся в клеточной стенке, в настоящей главе мы рассмотрим, отвлекаясь от невыясненного еще вопроса о характере связи между целлюлозой, лигнином и другими углеводами (включая и пектин), качественные реакции на лигнин, позволяющие быстро и удобно обнаружить его присутствие в исследуемом материале.

Разрешение этого вопроса сопряжено с теми же трудностями, что и попытки ограничения и определения самого понятия лигнина. Для надежного и быстрого ориентировочного определения присутствия лигнина в мембране можно применять только те реагенты, которые оказывают специфическое действие на лигнин. Эти реагенты должны также удовлетворять и тому требованию, что они действуют аналогично и на препараты, выделенные из клетки (если мы желаем сохранить вышеприведенное представление о лигнине). Однако из всех предлагаемых реагентов для качественного определения лигнина только некоторые полностью удовлетворяют этим требованиям. Несомненно имеются реагенты, которые дают характерные цветные реакции с одревесневшей, т. е. содержащей большое количество лигнина, мембраной; эти реагенты можно рассматривать, как типичные реагенты на лигнин; они часто применялись на практике.

Однако оказалось, что эти цветные реакции в меньшей степени обуславливаются присутствием лигниновых компонент, но вызываются преимущественно наличием особых веществ, находящихся в незначительных количествах в одревесневшей мембране. Этот вывод основывается прежде всего на том факте, что эти реакции для целого ряда клеточных стенок, которые по своему составу являются типичными древесидами, отсутствуют или проявляются в незначительной степени, как, напр., сердцевина индийского водяного растения *Aeschynomene aspera*,² а также и на том факте, что вещества, обуславливающие цветные реакции, присутствуют, в отличие от лигнина, только в незначительных количествах (ср. ниже). Кроме того необходимо упомянуть, что лигниновые препараты, выделенные из клетки, не обнаруживают более интенсивных цветных реакций, а дают их в значительно ослабленной степени или вообще их не обнаруживают, однако этим фактам нельзя придавать большого значения, так как возможно, что во время выделения лигнина могут разрушиться и группы, обуславливающие появление окраски. Те препараты лигнина, которые получены из клетки путем осторожного выделения, как, напр., препараты Бекмана и Лише, не исследованы, к сожалению, в отношении их способности показывать цветные реакции.

Цветные реакции не могут поэтому служить решающим моментом для определения присутствия собственно лигнинового комплекса, однако мы должны их рассмотреть по нескольким причинам.

¹ R. Falk и W. Haag, B. 60, 225 (1926).

² W. C. Hancock и O. W. Dall, B. 28, 1558 (1895).

Во-первых, характер связи между веществами, обуславливающими появление окраски, и лигнином не выяснен до настоящего времени, и предположение, что эти вещества в мембране не являются самостоятельными компонентами, а только группами, входящими в состав молекулы лигнина, до настоящего времени не опровергнуто. Все же до тех пор, пока этот вопрос не является окончательно выясненным, цветные реакции вполне пригодны для качественного определения лигнина, так как те клеточные мембраны, которые обнаруживают подобную окраску, всегда содержат и лигниновый комплекс.¹

Кроме этих цветных реакций существуют еще и некоторые другие реагенты, действие которых основывается на взаимодействии с самим лигниновым комплексом; поэтому мы можем рассматривать эти реакции как действительные качественные реакции на лигнин.

Цветные реакции с фенолами и ароматическими аминами

К цветным реакциям, указывающим на присутствие в одревесневшей мембране особых веществ, обуславливающих появление окраски (эти реакции наиболее целесообразно характеризовать как цветные реакции на древесину), относятся реакции с фенолами и ароматическими аминами. Из числа фенолов в первую очередь применяется сам фенол; еще Рунге² было описано появление зеленой окраски в одревесневшем волокне при действии фенола в присутствии соляной кислоты. Большое применение получил флороглюцин, предложенный Визнером³ для доказательства присутствия одревесневшей клеточной мембраны; флороглюцин в присутствии концентрированной соляной кислоты дает красивое красное или красно-фиолетовое окрашивание древесной ткани (реакция Визнера).

При оценке значения этой цветной реакции (это же относится и к реакциям с другими фенолами, ср. табл. 7, стр. 115) необходимо отметить, что также и пентозаны или пентозы, вследствие их превращения в фурфурол при действии кислот, дают красное окрашивание с флороглюцином и с соляной кислотой (ср. стр. 83), так что остается неясным, каким образом можно отличить пентозаны от находящихся в дереве веществ, обуславливающих появление окрашивания. Этот вопрос был разрешен Алленом и Толленсом⁴, которые указали, что разница между реакцией на пентозаны и на древесину заключается в том, что одревесневшая мембрана при действии флороглюцина и соляной кислоты дает красное окрашивание уже на холоду, а пентозаны и пентоза—только при нагревании. Кроме того они указывают также на наличие разных нюансов при окрашивании этих продуктов.⁵

Аналогично этому необходимо и в реакциях с ароматическими аминами, гидразином, бисульфитом и т. д. различать между реакциями специфических групп (или веществ, в состав которых они входят), находящихся в древесине, и реакциями углеводов, которые дают их только вследствие претерпеваемых ими химических изменений (образование фурфурола и его аналогов). О дальнейших различиях между веществами, находящимися в дереве и вызывающими появление окраски, и собственно лигнином см. стр. 118.

Характерными и легко проводимыми являются качественные реакции на древесину с первичными аминами. Обычно применяется анилин в виде его солей, которые окрашивают одревесневшее волокно в желтый или оранжево-

¹ Отрицательный результат не всегда однако дает указание на отсутствие лигнина, например, в случае *Aeschynomene aspera*, которая не дает цветных реакций на лигнин, но все же содержит нормальное количество лигнина.

² F. Runge, Pogg. Ann. **31**, 65 (1834).

³ J. Wiesner, S. Wien, **77**, 1, 60 (1878).

⁴ E. W. Allen и B. Tollens, A. **260**, 303 (1890).

⁵ A. **260**, 304 (1890).

желтый цвет.¹ С другими аминами, как, напр., с диметил-р-фенилендиамином или нитроанилином получается более темная окраска (красная, см. табл. 7).

Цветные реакции с фенолами. Ткань смачивается обычно фенолами (наиболее целесообразно брать 1% водный, также слабо щелочной или спиртовой растворы), и затем прибавляется соляная кислота (обычно применяется для этой цели 12% соляная кислота). Цветные реакции особенно красиво получаются при работе на солнечном свете или при прибавке небольшого количества бертолетовой соли (ср. табл. 7).

Цветные реакции с аминами. Для качественных определений анилин применяется в водных растворах его солей, целесообразно в присутствии небольшого избытка кислоты. При прибавлении щелочи окраска исчезает и при подкислении снова появляется. В таблице 8 мы приводим некоторые цветные реакции, число которых можно значительно увеличить (ср., напр., сводку Грандмужена, Z. f. Farben und Textilindustrie 5, 321 [1906]).

Причиной появления этих окрасок в настоящее время считают присутствие в древесине веществ, содержащих карбонильные группы. Эти вещества, в отличие от лигниновых комплексов, присутствуют в древесине лишь в очень незначительном количестве.

Это предположение о зависимости появления окраски от наличия карбонильных групп является вполне вероятным. При обработке одревесневших мембран характерными для карбонильной группы реагентами, как, напр., гидроксиламином, семикарбазидом, фенилгидразином и бисульфитом, древесная мембрана присоединяет соответствующие азотсодержащие группы, при чем способность к окраске пропадает и появляется только после того, когда содержащиеся азот группы удаляются путем обработки кислотами.² С другой стороны, незначительное поглощение азота при обработке этими реагентами

ТАБЛИЦА 7

Цветные реакции древесины с фенолами

Применяемый фенол	Окраска
Фенол ³	Сине-зеленая
Крезол ⁴	Зеленоватая
Анизол ⁵	Зеленовато-желтая
Анетол ⁶	Зеленовато-желтая
Пирокатехин ⁷	Зеленовато-синяя
Гваякол ⁸	Желто-зеленая
Резордин ⁷	Синеовато-фиолетовая
Орсин ⁸	Темно-красная, ⁸ фиолетовая ⁹
Диэтиловый эфир резорцина ¹⁰	Сначала зеленая, ⁸ затем сивая
Флороглюцин ⁷	Красно-фиолетовая
Диметиловый эфир флороглюцина ¹¹	Сине-фиолетовая
Пирогаллол ¹²	Сине-зеленая
Диметиловый эфир пирогаллола ¹¹	Слабая желто-зеленая
α -Нифтол ¹³	Сине-зеленая

¹ Schapringer, D. 176, 166 (1865); J. Wiesner, Karstens Bot. Unters. I, 120 (1866).

² C. F. Cross, E. Bevan и J. Briggs, B. 40, 3125 (1907); C. 1889, I, 519; E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 25, 29, (1914); Th. Seliwanoff, Bot. Zentr. 45, 279 (1891); E. Nickel, Ch. Z. 11, 1520 (1887); Bot. Zentralbl. 38, 753, (1889).

³ F. Runge, Pogg. Ann. 31, 65 (1834); Tangl, Flora 239 (1874); в присутствии хлората калия, ср. F. v. Höhnell, S. Wien 76, 663 (1877); M. Singer, S. Wien 86, I, 345 (1882); H. Molisch, Bot. 4, 304 (1886); ср. также Tiemann и W. Haarmann, B. 7, 610, (1874); V. Crafe, M. 25, 1029 (1904).

⁴ Czapek, I, стр. 567.

⁵ F. Czapek, H. 27, 147 (1899); A. Ihl, Ch. Z. 9, стр. 266 (1885).

⁶ F. Czapek, H. 27, 147 (1899).

⁷ J. Wiesner, S. Wien 77, 60 (1878); ср. также E. Ungar, Diss. Zürich; стр. 45.

⁸ A. Ihl, Bot. Zentralblatt 266 (1885), реф. в Ztschr. f. Mikroskopie 2, 259.

⁹ E. O. Lipmann, реф. Wiesner's. S. Wien, 77, 60 (1878); E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 45 (1914)

¹⁰ E. Ungar, l. c., стр. 45.

¹¹ E. Ungar, l. c., стр. 42, 45.

¹² A. Ihl, Ch. Z. 9, 266 (1885).

¹³ T. и D. Tommasi, B. 14, 1834 (1881); H. Molisch, Bot. 4, 305 (1886); A. Ihl, Ch. Z. 9, 266 (1885); Schaeffer, B. 2, 91 (1869).

указывает на то, что карбонильные группы могут иметься только в незначительном количестве.¹

Т А Б Л И Ц А 8

Цветные реакции древесины с аминами

Применяемый амин	Окраска
Анилин ²	Желтая или оранжево-желтая
p-Нитроанилин ³	Кирпично-красная
p-Толуидин ⁴	Желтая
Ксилидин ⁵	Желтая
p-Фенилендиамин ⁶	Кирпично-красная,
Диметил-p-фенилендиамин ⁷	Бордо-красная
Тетраметил-p-фенилендиамин ⁸	Не дает реакции
m-фенилендиамин ⁹	Цвет яичных желтков
Диметил-m-фенилендиамин ¹⁰	Оранжевая
Дифениламин ¹¹	Зеленая
Бензидин ¹²	Желтая или оранжево-красная
α - и β -Нафтиламин ¹³	Красная
Пиррол ¹⁴	Красная
Индол ¹⁵	Вишнево-красная

Считают, что эти вещества, содержащие карбонильные группы, являются веществами альдегидного характера (по всей вероятности ароматические альдегиды¹⁶). Основными доказательствами этого положения являются, с одной стороны, выделение ванилина¹⁷ из древесины (ср. стр. 99), с другой стороны—отношение ароматических альдегидов к рассматриваемым реагентам. Этти¹⁸ и Венцель¹⁹ исследовали красный продукт конденсации ванилина и флороглюцина в присутствии соляной кислоты и считают его сходным с красным красителем, получающимся при реакции Визнера. Цехмейстер²⁰ сравнивал окраску продуктов конденсации ароматических альдегидов и ароматических аминов с теми окрашенными веществами, которые дает древесина, и пришел к выводу, что они имеют хиноидный характер.

Альдегидный характер этих веществ подтверждается также их легкой разрушаемостью, их чувствительностью к действию щелочей²¹ и горячих кислот,²² окислителей²³ и т. д. Альдегидную природу этих веществ подтверждает также и положительная реакция с фуксиносернистой кислотой²⁴.

¹ Ср. E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 40 (1914).

² J. Wiesner, Karstens Bot. Unters. I, 200 (1866); F. v. Höhnel, S. Wien, 76, I, 527 (1877).

³ A. Bergé, Bl. Belg. 20, 158 (1906); Ch. Z. 30, 222 (1906) A. S. Wheeler, B. 40, 1888 (1907).

⁴ E. Grandmougin, Z. F. I. 5, 323 (1906).

⁵ H. Molisch, Verh. Zool.-Bot. Ges. in Wien, стр. 30 (1887).

⁶ U. Blau, Pharm. Post, 38, 752 (1905); E. Grandmougin, Z. F. I. 5, 323 (1906).

⁷ C. Wurster, B. 19, 3217 (1886); 20, 808 (1887).

⁸ B. Ungar, Diss. Zürich, стр. 39 (1914).

⁹ H. Molisch, l. c., стр. 37.

¹⁰ E. Ungar, l. c., стр. 39.

¹¹ Ellram, C. II, 99 (1896).

¹² H. Schneider, Ztschr. wiss. Mikroskopie, 31, 68 (1914).

¹³ E. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2 изд., стр. 51 (1890).

¹⁴ A. Ihl, Ch. Z. 14, 1571 (1890); N. Lubawin, B. 2, 99 (1869).

¹⁵ A. v. Baeyer, A. 140, 295 (1866); M. Niggli, Flora, 64, 545 (1881).

¹⁶ C. Cross, и E. Bevan, Soc. 75, 752 (1899); F. Tiemann и W. Haarmann, B. 7, 608 (1874) B. 1136 (1875); V. Grafe, M. 25, 1028 (1904).

¹⁷ M. Singer, S. Wien 86, I, 345 (1882); V. Grafe, M. 25, 1028 (1904); J. B. Lindsey и B. Tollens, A. 267, 341 (1891).

¹⁸ C. Etti, M. 3, 637 (1882).

¹⁹ Wenzel, M. 34, 1943 (1913).

²⁰ L. Zechmeister, Diss. Zürich, стр. 221 (1913).

²¹ M. Renker, P. F., Festheft, стр. 42 (1910).

²² Schwalbe, стр. 444.

²³ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 26 (1914). Автор производил обработку надбензойной кислотой, при чем практически не наблюдалось уменьшения веса древесины. Следовательно, вещества альдегидного характера не удалялись, но в результате химических изменений потеряли способность давать окраски при действии фенолов и аминов.

²⁴ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 25, 74 (1914).

Другие цветные реакции, которые основываются на присутствии в одревесневшей мембране особых веществ, вызывающих появление окраски

Реакция Меуле. Если одревесневшую мембрану обработать в течение нескольких минут 1% раствором перманганата при комнатной температуре, затем после промывки удалить выпавшую на волокне перекись марганца действием разбавленной соляной кислоты и прибавить затем аммиак, то продукт окрашивается в интенсивный темнокрасный цвет.¹ Эта реакция считалась сначала типичной для лигнина, однако оказалось, что по всей вероятности она характеризует только определенные вещества, не всегда имеющиеся в одревесневшей мембране.² Унгар³ обнаружил эту реакцию, отчетливо выраженную, у джута, дуба и клена; у пихты, которая показывает все вышеприведенные реакции, эта реакция отсутствует. Другие⁴ авторы указывают однако, что сосновая древесина показывает эту реакцию. Сердцевина индийского водяного растения *Aeschynomene aspera*, которая обнаруживает все свойства настоящей древесины с нормальным содержанием лигнина, дает эту реакцию лишь в очень слабой степени,—поэтому Унгар⁵ приходит к выводу, что и реакция Меуле не является реакцией на лигнин в точном смысле этого слова и должна расцениваться так же, как и все вышеприведенные цветные реакции.

Действие азотистой кислоты. Если одревесневшую мембрану обработать азотистой кислотой или окислами азота, то материал окрашивается в красно-коричневый цвет. Эта реакция, основывающаяся, по видимому, на нитрозировании и окислении, также не является, по Унгеру, характерной для молекулы лигнина.⁶

Сочетание с диазониевыми соединениями. Унгар⁷ нашел, что древесная мука, полученная из ели, реагирует в щелочном растворе с растворами хлористого диазония из анилина, β-нафтиламина, о-нитроанилина и р-фенилендиамина и окрашивается в кирпично-красный цвет. Различные сорта древесины дают эту цветную реакцию в различных оттенках, древесина *Aeschynomene aspera* не дает ее, и Унгар приходит поэтому к выводу, что и эта цветная реакция не является характерной для собственно лигниновых веществ.

Окраска при действии галоидоводородных кислот. Если внести одревесневшую клеточную мембрану в раствор концентрированной соляной кислоты, то вскоре появляется зеленое окрашивание. Это окрашивание обуславливается, по Графе⁸ образованием метилфурфурола. Унгар показал,⁹ что при внесении древесной муки в раствор концентрированных галоидоводородных кислот зеленой окраске предшествует характерное желтое окрашивание, которое оказывается устойчивым в отсутствии воды, например, при обработке сухой газообразной соляной кислотой. Эта окраска по видимому объясняется также присутствием вышеупомянутых веществ альдегидного характера. Древесина, обработанная гидроксилмином, не обнаруживает этой реакции; ее не дает также древесина *Aeschynomene aspera*.

¹ C. Mäule, Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat, Habilitationsschrift, Stuttgart (1901); Fünfstücker Beitr. z. wissensch. Bot. 4, 166 (1900).

² V. Grafe, M. 25, 1025 (1904).

³ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 48 (1914).

⁴ M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Zellulose, Gebr. Bornträger, Berlin, стр. 69 (1910).
J. König и F. Hühn, ср. Diss. Hühn, Münster, стр. 27 (1911).

⁵ E. Ungar, l. c., стр. 32.

⁶ L. c., стр. 33, 49.

⁷ L. c., стр. 49.

⁸ V. Grafe, M. 25, 1029 (1904); ср. E. Hägglund и T. Rosenqvist, Bio. 179, 376, (1926).

⁹ E. Ungar, l. c., стр. 32, 50.

Цветные реакции с хлором и сульфитом, а также и другие характерные реакции, свойственные непосредственно самому лигнину

Первыми исследователями, занимавшимися вопросом о том, являются ли вышеописанные цветные реакции характерными для собственно лигниновых веществ, были Кросс и Бивен.¹

Из их опытов, посвященных нахождению характерных и отчетливых цветных реакций на лигнин, необходимо прежде всего отметить действие хлора² на древесину, которая окрашивается при этом в интенсивно желтый цвет. После прибавки щелочного сульфита желтая окраска переходит в малиновую и бордово-красную.

Для проведения этой реакции исследуемые волокна обрабатывают газообразным хлором или лучше насыщенным водным раствором хлора. После этой обработки волокно тщательно промывается и обрабатывается раствором сульфита натрия, при чем происходит изменение окраски.

Эта реакция основывается на тех изменениях, которые лигниновые вещества претерпевают повидимому вследствие хлорирования и окисления, и является, по мнению многих исследователей,³ наиболее типичной для лигнина.

Другая характерная для лигнина реакция, предложенная также Кроссом и Бивеном,⁴ основывается на действии смеси треххлористого железа и красной кровяной соли (для обработки берут смесь равных объемов полунормальных растворов) на одревесневшее волокно. Лигнин восстанавливает треххлористое железо в двуххлористое, которое образует с красной кровяной солью нерастворимое комплексное соединение (турбулеву синь) на волокне. Содержание лигнина характеризуется количеством вещества, осадившегося на волокне, а также окраски.

Кроме этих двух цветных реакций неизвестно никаких других, которые характеризовали бы исключительно самый лигнин.

б) Методы количественного определения лигнина

После того, как мы уже ознакомились с трудностями препаративного отделения лигнина от углеводов, находящихся в клеточной стенке, является вполне очевидным, что и для точного количественного определения лигнина, имеющего большое значение для техники,⁵ необходимо преодолеть большие трудности. Если принять вышеприведенное, чисто препаративное определение лигнина, то для количественного определения лигнина можно применять исключительно только те методы, при которых происходит соответствующее разделение материалов клеточных стенок и в зависимости от полноты отделения углеводов или пектина получается и различное содержание лигнина.

Существуют 4 принципиально различных метода определения содержания лигнина в клетке. Первый метод: непосредственное весовое определение лигнина, для отделения которого от других компонент можно применять прежде всего метод Вильштеттера и Цехмейстера (обработка концентрированной соляной кислотой). Второй—косвенный метод, по которому лигнин подвергается разрушению путем окисления и по разности в весе исходного материала и материала после окисления определяется количество лигнина. Этот метод, вследствие трудно оцениваемого распределения сопровождающих

¹ C. F. Cross и E. J. Bevan, Soc. 75, 752 (1899); C. F. Cross, E. J. Bevan и J. F. Briggs, 40, 3119 (1907).

² Cross-Bevan, стр. 115.

³ M. Renker. Über Bestimmungsmethoden der Zellulose, Gebr. Bornträger, Berlin, стр. 24 (1910); E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 30 (1914).

⁴ Cross-Bevan, стр. 124, ср. наблюдения Sherman, Am. 19, 304 (1897); также M. Renker, 1. с., стр. 25.

⁵ К этому проявляет также большой интерес пищевая промышленность.

углеводов является особенно неточным и для количественного определения лигнина практически не применяется. Третий метод—количество лигнина определяется по содержанию метоксильных групп в одревесневшей мембране. Четвертый метод: различные способы, основанные на поглощении определенных реагентов клеточными стенками (преимущественно лигнином), и по количеству поглощенного реагента или по увеличению веса исследуемого материала определяется косвенно и количество лигнина.

В последующем изложении мы опишем вкратце все эти методы. Если, учитывая ту неопределенность, которая связана в настоящее время с понятием лигнина, эти методы не могут быть признаны достаточно надежными, то все же они приводят в общем и целом, несмотря на принципиальные различия, к одинаковым результатам и более отчетливо характеризуют все еще проблематичную природу лигнина, вопреки высказываемому как раз в последнее время противоположному мнению многих скептиков.

Методы прямого определения лигнина

Кениг и Румп¹ обрабатывают 1 г вещества (предварительно освобожденного от смол, жиров и воска обработкой спиртобензольной смесью в аппарате Сокслета) при комнатной температуре 5—10 см³ 72% серной кислоты до тех пор, пока остаток уже не дает под микроскопом синего окрашивания с иодом и серной кислотой. Затем продукт разбавляют водой, остаток фильтруют в тигле Гуча через асбест, промывают горячей водой до исчезновения реакции на серную кислоту и высушивают.²

Кениг и Румп предложили также и другой метод обработки разбавленными кислотами под давлением для определения лигнина, остающегося при этих условиях не растворенным.³ Мелко размолотое дерево, освобожденное от жиров, смол и воска, обрабатывают в течение 6—7 часов 1% соляной кислотой при давлении в 6 атмосфер. Однако, этот метод отделения лигнина является менее совершенным по сравнению с обработкой 72% серной кислотой, так как целлюлоза при такой обработке удаляется не полностью.

Особенно целесообразным для определения лигнина является метод, предложенный Вильштеттером и Цехмейстером: при обработке высококонцентрированной соляной кислотой (40—42%) происходит полный гидролиз углеводов, находящихся в клетке, и полное удаление целлюлозы.⁴ Этот метод имеет несомненные преимущества по сравнению с обработкой 72% серной кислотой.⁵

Около 3 г древесной муки,⁶ освобожденной от жиров, воска и смол, обрабатываются в течение 28-ми часов при 22° 40 см³ 39,9% соляной кислотой. Рекомендуется перед разбавлением проверить под микроскопом, вся ли целлюлоза разрушена (реакция с иодом-серной кислотой или с хлорцинкиодом). После разбавления ледяной водой получают слабо окрашенную светлую жидкость, в которой лигнин взвешен в виде темных частичек. Хейзер и Венцель⁷ рекомендуют для облегчения фильтрации кипятить раствор

¹ Cp. P. Klason, Bericht über die Hauptversammlung 1908 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, стр. 52; J. König, Ch. Z 36 1101 (1912); J. König и E. Rump, Chemie und Struktur, стр. 50; некоторые изменения см. у Schwalbe-Sieber, стр. 101; C. G. Schwalbe и E. Becker, Z. Ang. 32, 127 (1919).

² Определяют потери при прокаливании, этим избегается определение содержания золы.

³ J. König и E. Rump, l. c., 5b.

⁴ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 69 (1914); cp. Krull, Diss. Danzig (1916); cp. также R. Sieber, Zellstoff und Papier 1, 223 (1921).

⁵ E. Ungar, l. c., стр. 74.

⁶ По Унгару [Diss. Zürich, стр. 35 (1914)] 100 г древесной муки обрабатывают 1200 см³ воды в течение 5-ти часов при взбалтывании, затем промывают 200 см³ воды и взбалтывают в течение часа с 1000 см³ 80% раствора ацетона; оставляют стоять на ночь, промывают 200 см³ 80% раствором ацетона и под конец снова обрабатывают 1200 см³ 96% ацетона.

⁷ E. Heuser и G. Wenzel, P. F., Festbeft, стр. 77 (1921); E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 103 (1923).

после разбавления в течение 2-х часов. Осадок, собранный в тигле Гуча, промывается спиртом и эфиром, сушится при 98° и взвешивается (или определяется потеря при прокаливании). Ошибка определения при работе по методу Вильштеттера составляет по Унгару около $\pm 1,3\%$.

Определения лигнина, произведенные по этому методу различными авторами для различных деревьев, дают сравнительно хорошо совпадающие результаты (ср. стр. 126). Получается ли при этих определениях всегда действительное содержание лигнина, свободного от примеси углеводов, является сомнительным, так как, согласно указаниям различных авторов (ср. стр. 126), взвешиваемые препараты содержат еще примеси углеводов и прежде всего трудно гидролизуемые кутиновые вещества; однако количество этих веществ невелико, и они могут быть в конце-концов удалены (ср. стр. 138 и след.), так что при очень точных определениях лигнина необходимо перед взвешиванием подвергнуть его соответствующей обработке.

Методы косвенного определения лигнина путем разрушения лигниновых компонент в мембране

Менее надежны для определения лигнина методы, основанные на его разрушении и переводе в раствор действием окислителей. При этом методе определения часть углеводов остается с нерастворимым целлюлозным остатком, а часть переходит в раствор совместно с продуктами разрушения лигнина. Если поэтому определять содержание лигнина по потере в весе волокна до и после обработки, то получаются слишком высокие значения для лигнина.¹ Для того, чтобы определить действительное содержание лигниновых веществ, необходимо определить количество углеводов, а также белков, красителей, дубильных веществ, жиров и воска, перешедших при такой обработке в раствор. Так как при применении двуокиси хлора для разрушения лигниновых компонент, по Шмидту, углеводы, переходящие в раствор, почти не разрушаются, и следовательно можно определить общее количество углеводов, находящихся в клеточных стенках, то этот метод обработки является более приемлемым для количественного определения лигнина.² Однако этот метод применялся до настоящего времени только для некоторых видов волокна (лен, конопля).³

При действии других реагентов, предложенных для разрушения лигнина, как, напр., хлора, брома, азотной кислоты, аммиачного раствора перекиси водорода, смеси азотной кислоты с бертолетовой солью, всегда происходит более или менее значительное разрушение всех нецеллюлозных примесей, содержащихся в клеточной стенке, так что окислители эти применяются при таких условиях, при которых происходит разрушение этих примесей. Этот метод дает поэтому возможность определять наиболее устойчивые компоненты клеточной стенки, в частности целлюлозу (см. стр. 158/162, 168/169).

Определение лигнина по содержанию метоксильных групп

В 1890 году Бенедикт и Бамбергер⁴ сделали важное наблюдение, что горячая иодистоводородная кислота отщепляет из одревесневшей мембраны метильные группы. Они доказали, что эти метильные группы содержатся не в целлюлозе, и сделали предположение, что они входят в состав лигнина. Так как изменение содержания метоксильных групп в различных растительных

¹ Ср. F. Schulze, C. 321 (1857).

² Происходит ли разрушение углеводов при аналогичной реакции с хлором — до настоящего времени точно не известно. По всей вероятности, при обычных условиях, особенно при продолжительном воздействии, углеводы разрушаются; ср. E. Heuser и A. Haug, Z. Angw. 31, 99, 103 (1918); P. Waentig и W. Gierisch, Z. Angw. 32, 173 (1919); E. Heuser и Niehammer, P. F. 21, 52 (1923).

³ E. Schmidt, W. Haag, и L. Sperling, B. 58, 1402 (1925).

⁴ R. Benedikt и M. Bamberger, M. 11, 260 (1890).

веществах (древесина, волокна и т. д.) происходит почти параллельно изменению содержания лигнина (при применявшихся в то время методах определения лигнина), то авторы предложили применять определение метоксильного числа мембраны для количественного определения содержания лигнина или степени одревеснения, при чем метильным числом они называли количество метила в граммах, приходящееся на 1000 г исследуемого вещества.

Для выяснения возможности определения действительного содержания лигнина при помощи метильного числа необходимо в первую очередь выяснить вопрос, не содержатся ли в клеточной стенке на ряду с лигнином, свободным от углеводов, и другие группы или вещества, которые также отщепляют метоксильные группы при действии иодистоводородной кислоты. Еще Бенедикт и Бамбергер исследовали вопрос о том, не являются ли ванилин и другие эфиры фенолов источником отщепляющихся метильных групп. Они пришли к выводу, что если бы ванилин являлся единственным продуктом, содержащим метоксильные группы, то он должен был бы присутствовать в древесине в значительно больших количествах. Однако, так как в настоящее время мы можем вполне определенно утверждать, что ванилин и другие аналогичные вещества содержатся в виде самостоятельных индивидуумов в одревесневшей мембране в очень незначительных количествах, то они играют по всей вероятности лишь незначительную роль в качестве исходного вещества для отщепления метильных групп. При определении количественных отношений мы должны все же учитывать эти вещества как возможный, хотя и незначительный источник, содержащий метоксильные группы в одревесневшей мембране.

Значительно большего внимания заслуживают пектины. Препараты древесной камеди, полученные Уилером и Толленсом¹ из древесной муки букowego дерева, также отщепляют метильные группы. В результате важных работ Феленберга мы знаем в настоящее время, что исходным веществом для выделения метильных групп являются пектиновые вещества, которые содержатся в клеточной мембране в виде метиловых эфиров; они омыляются при действии кислот и щелочей, выделяя метиловый спирт и соответствующие кислоты. В зависимости от того, как далеко идет процесс омыления при экстракции древесной камеди, эти препараты содержат большее или меньшее количество метильных групп.

В отличие от метильных групп ванилина или других аналогичных продуктов, определяемых совместно с метильными группами, содержащимися в лигнине, при определении метильного числа древесины, — метильные группы, содержащиеся в пектиновых веществах древесины, могут быть, благодаря их легкой омыляемости, отделены от метильных групп собственно лигнина, чем и достигается возможность определять отдельно содержание метильных групп в пектине и лигнине.²

Для того чтобы определить количество метильных групп, содержащихся в лигнине, необходимо из общего количества метильных групп мембраны вычесть количество метильных групп, отщепляемых в виде метилового спирта при омылении 10% раствором едкого натра. Так как при определении содержания метильных групп в ряде более ранних работ³, не учитывалось содержание их в пектиновых веществах, то они не могут ни в коей мере служить для определения содержания метильных групп в лигнине, свободном от углеводов, а соответствуют, согласно нашим современным знаниям, суммарному содержанию метила в лигнине и пектине.

Для того чтобы на основании определения метильного числа клетки сделать заключение о количественном содержании лигнина необходимо знать содержание метильных групп в самом лигнине. Для различных лигниновых

¹ H. J. Wheeler и B. Tollens, A. 254, 306 (1889).

² Th. v. Fellenberg, Bio. 85, 74 (1918).

³ Ср., напр., работы R. Benedikt и M. Bamberger, а также Herzog, Ch. Z. 20, 241 (1896).

препаратов (полученных, например, из ели или из соломы) получают достаточно хорошо совпадающие метоксильные числа: на каждые 10—11 углеродных атомов приходится одна метоксильная группа, что соответствует около 15% OCH_3 . Поэтому, зная метильное число и древесины и вычитая из него количество метильных групп, содержащихся в пектиновых веществах, можно легко определить и количество лигнина.¹ Однако до настоящего времени почти не было произведено определения лигнина таким способом, что объясняется неясностью, все еще имеющейся до настоящего времени по вопросу о том, из какого лигнинового препарата необходимо исходить при проведении расчетов. Если содержание метоксильных групп, определенное для различных препаратов лигнина, оказывается хорошо совпадающим, то все же остается неясным—не происходит ли при изолировании этих препаратов отщепления метоксильных групп, так что содержание метоксильных групп в 15% является может быть слишком низким. С другой стороны,² смолы и воска,³ находящиеся в клеточных стенках, также содержат повидимому метоксильные группы, и это обстоятельство необходимо учитывать при определении количества лигнина, исходя из количества метоксильных групп (в том случае, когда воск и смолы предварительно не удалены). Если же удалось точно установить содержание метоксильных групп в лигнине, то метод этот вполне пригоден для количественного определения лигнина в клеточных стенках (воск и смолы должны быть предварительно удалены).

В сводке содержания метоксильных групп в различных препаратах клеточных стенок, приведенной в таблице 10 (стр. 128), вычислены абсолютные количества лигнина, исходя из предположения, что он содержит 15% метоксильных групп, при чем необходимо учитывать, что на ряду с целым рядом других недочетов в большинстве случаев не представлялось возможным принимать во внимание содержание метильных групп в пектинах. К этим вычислениям надо поэтому подходить с осторожностью. При ненадежности всех существующих аналитических методов эти метильные числа, определенные для различных препаратов клеточных стенок, имеют все еще только относительное значение.⁴

Для определения метильного числа лигнина необходимо после удаления жиров, воска и смол определить в препаратах клеточных стенок: 1) общее содержание метила и 2) содержание метила в пектиновых веществах. Для определения общего содержания метила можно принять, по Бенедикту и Бамбергеру,⁵ обычно употребляемый метод определения метоксильных групп Цейзеля⁶ (действие кипящей иодистоводородной кислоты; целесообразно в присутствии уксусного ангидрида).

Другой метод определения дан Фелленбергом,⁷ который наблюдал, что все метоксильные группы, находящиеся в препаратах клеточных стенок, отщепляются в виде метилового спирта при разложении горячей 72% H_2SO_4 .

Для проведения этого определения 0,2—0,5 г мелкоизмельченного вещества, предварительно освобожденного путем экстракции спиртом и эфиром от жиров, воска и смолы, нагревают до кипения с 15 см³ 72% серной кислоты и улавливают отгоняющийся метиловый спирт. Метиловый спирт, полностью отогнанный по определенному методу и в случае надобности

¹ Th. v. Fellenberg, *Bio.* 85, 88 (1918).

² A. Friedrich и B. Brüda, *M.* 46, 597 (1925).

³ По данным Fellenberg'a [*Bio.* 85, 74 и след. (1918)]; воск также содержит метоксильные группы.

⁴ Cp. R. Benedikt и M. Bamberger, *M.* 11, 262 (1890).

⁵ Cp. *M.* 15, 509 (1894); A. Herzog, *Ch. Z.* 20, 241, (1896).

⁶ Houben-Weyl, *Die Methoden der organischen Chemie*, 2 изд. т. 3, стр. 144 (1923); Hans Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 3 изд., стр. 739 (1916); C. Schwalbe и R. Sieber, *Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie*, J. Springer, erlin, стр. 103 (1922); для препаратов, содержащих серу, целесообразней производить определение по способу, видоизмененному A. Kirpal и Th. Bühn'ом, *B.* 47, 1084 (1914).

⁷ Th. v. Fellenberg, *Mittell. aus d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchungen u. Hygiene* 8, 28 (1917); *C.* 1, 1155 (1917); с деталях определения см. Schwalbe-Sieber, стр. 86, 104.

сконцентрированный, окисляется перманганатом до формальдегида, который и определяется колориметрически по Дениже.¹

Определение метильного числа пектиновых веществ производятся по Фелленбергу следующим образом.²

Материал клеточных стенок,³ освобожденный от эфирных масел, жиров, смол и воска, нагревается с 40 см³ воды (берется 1—2 г вещества) до кипения, и вначале отгоняются 20 см³, которые отбрасываются. При этой обработке происходит набухание вещества, необходимее для последующего омыления. Для омыления к горячему остатку прибавляют 5 см³ 10%-ного раствора NaOH, и для избежания потерь метилового спирта колба сразу соединяется с холодильником. После перемешивания прибавленного едкого натра путем энергичного взбалтывания, раствор оставляют стоять на 5 минут, затем подкисляют 2,5 см³ разбавленной серной кислоты (1 объем концентрированной серной кислоты на 1 объем воды) и отгоняют 16 см³ дистиллат перегоняют еще раз, при чем для удержания летучих кислот к раствору прибавляют несколько капель едкого натра, а для разрушения могущих присутствовать альдегидов и терпенов прибавляют окись серебра. Метиловый спирт, после окисления перманганатом до формальдегида, определяется колориметрически по Дениже с фуксинсернистой кислотой. Метиловый спирт можно также определить в виде метилдида обработкой иодистоводородной кислотой в аппарате Цейзеля.⁴

Вычитая из общего количества метила метил, находящийся в пектинах, получают метильное число лигнина (более детальные указания даны у Schwalbe-Sieber'a, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, стр. 86 и 105, 1922).

Определение лигнина путем избирательного поглощения реагентов компонентами⁵ клеточных стенок

Реакция с флороглюцином. Кросс, Бивен и Бригс⁶ наблюдали, что при действии раствора флороглюцина в соляной кислоте происходит на ряду с вышеописанной цветной реакцией еще и другое, менее заметное взаимодействие с одревесневшей клеточной стенкой. Если внести, например, шлиф хвойного дерева в раствор 10% соляной кислоты с большим количеством флороглюцина чем то, которое требуется для осуществления цветной реакции,⁶ то значительное количество флороглюцина поглощается древесиной. Флороглюцин связывается при этом повидимому путем конденсации. Унгар⁷ установил, что флороглюцин поглощается только в присутствии соляной кислоты, а при отсутствии ее—только при нагревании, при чем поглощение происходит тем полнее, чем продолжительнее воздействие; при обработке на холоду в отсутствии соляной кислоты поглощенный флороглюцин снова полностью вымывается водой.⁸ Однако все еще не выяснено, в каком отношении эта реакция находится с обработкой древесины фенолами (стр. 105).

Кросс, Бивен и Бригс определяли количественно максимальное поглощение флороглюцина (с помощью известной реакции с фурфуролом см. стр. 80) различными препаратами клеточной стенки и нашли полную зависимость между поглощением флороглюцина и содержанием лигнина в различных препаратах, так что совершенно очевидно, что лигнин и является реакционно-способной компонентой. Авторы особенно указывают на то, что количество поглощенного флороглюцина не находится ни в какой связи с количеством веществ, образующих фурфурол, т. е. с углеводами и пектиновыми кислотами.

¹ Dénigès, C. r. 150, 529, 832 (1910).

² F. Ehrlich в C. G. Schwalbe, „Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe, C. Hofmann, Berlin, стр. 88 (1920); Th. v. Fellenberg, l. c., 7, 59 (1916); C. 1, 1155 (1917).

³ При подготовке этого препарата необходимо учитывать, что при экстрагировании горячим этиловым спиртом (для удаления жиров, воска и смол часто применяется обработка смесью бензола и спирта) может произойти зачешение метильной группы этильной, так что определение метильных групп в аппарате Цейзеля в виде CH₃I может дать слишком высокие значения; ср. A. Friedrich и J. Diwald, M. 46, 31 (1925); E. Hägglund и T. Rosenqvist, Bio. 179, 380 (1926).

⁴ C. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 32, 229 (1919).

⁵ C. Cross, E. Bevan и J. Briggs, B. 40, 3121 (1907).

⁶ Реакция заканчивается уже при содержании флороглюцина в древесине менее 1%.

⁷ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 41 (1914).

⁸ Ср. описанную K. Brass поглотельную способность целлюлозы в отношении фенолов, Z. Angew. 40, 1218 (1927).

Эта реакция предложена Кроссом, Бивеном и Бригсом для количественного определения относительной степени одревеснения клеточной мембраны. Ошибки при определении количества поглощенного фенола составляют $\pm 0,5\%$. Более подробные указания см. Schwalben Sieber, loc. cit., стр. 109.

Унгар¹ применяет вместо флороглюцина диметиловый эфир флороглюцина, который реагирует совершенно аналогично с лигнином и определение которого можно произвести очень точно путем определения метоксильных групп по Цейзелю. Унгар указывает, что при этой реакции необходимо учитывать побочные реакции, вызываемые соляной кислотой.

Так как действие фенолов на изолированные лигниновые препараты все еще недостаточно изучено, то является неясным, насколько точно можно при помощи этой реакции определять и абсолютное содержание лигнина в мембранах.

Реакция с соляной кислотой. Одревесневшая клеточная стенка реагирует с соляной кислотой так же, как и с флороглюцином, в различных направлениях. Как уже было указано выше, при действии хлористого водорода одревесневшая мембрана окрашивается в желтый цвет, что объясняется обменной реакцией с альдегидными группами мембраны. Унгар доказал, что и сам лигнин поглощает значительные количества хлористого водорода; он определял весовым путем максимальное количество хлористого водорода, адсорбированного одревесневшей мембраной. Для этой цели исследуемые препараты, а также и хлористоводородный газ должны быть предварительно тщательно высушены.² Большая часть поглощенной кислоты снова выделяется при сушке в эксикаторе над едким кали и хлористым кальцием. Сравнение поглощения хлористого водорода различными древесными и волокнистыми препаратами показало, что это поглощение в общем и целом протекает параллельно содержанию лигнина.³ Древесина ели поглощает около 11%, хлопок же только 0,34% от своего веса. Так как изолированные лигниновые препараты связывают значительно меньше хлористого водорода, чем это можно было бы ожидать по сравнению с поглощением природной тканью, то также и в этом случае нельзя определить абсолютное содержание лигнина. Унгар предполагает, что это зависит от химического изменения лигнина при его выделении. Сравнение количества хлористого водорода, поглощенного различными растительными тканями, все же дает возможность судить о степени одревеснения клеточных стенок (ср. таблицу 12, стр. 131).

Реакция с хлором. Вентиг и Гириш,⁴ исходя из факта значительной реакционной способности лигнина с хлором,⁵ предложили этот метод для количественного определения лигнина. Они определяли количество хлора, поглощенного при известных условиях препаратами клеточных стенок, по привесу. Так как количество хлора, поглощенного при этом, пересчитанное на содержащийся в них лигнин хорошо совпадает с поглощением хлора изолированными лигниновыми препаратами, то является возможность определять содержание лигнина при помощи хлорного числа (количество поглощенного хлора—в % от количества взятого вещества). Так, например, по данным Вентига и Гириша, максимальное поглощение хлора для древесной муки из ели⁶ около 42%, для лигнина, выделенного действием концентрированной соляной кислоты. 143%. Учитывая это хлорное число для лигнина, можно определить

¹ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 42/44 (1914).

² Дальнейшие указания см. E. Ungar, l. c., стр. 53/54.

³ Это избирательное отношение лигнина к сухому хлористому водороду является особенно характерным, так как при действии водной концентрированной соляной кислоты лигнин не реагирует или реагирует очень незначительно, а реагируют преимущественно другие клеточные компоненты.

⁴ P. Waentig и W. Gierisch, Z. Angw. 32, 173 (1919); P. Waentig и E. Kerényi, Zellstoffchemische Abhandlungen I, 65 (1920); P. F. 18, 920 (1920).

⁵ Cp. C. F. Cross и E. J. Bevan, Soc. 58, 199 (1889).

⁶ Хлорирование прекращается, когда в течение получаса поглощается лишь 1% или еще меньше, хлора.

по хлорному числу древесной муки и содержание лигнина в древесине—29,3%, что хорошо совпадает с прямым методом определения лигнина, например, по методу Вильштеттера (детальное описание наиболее пригодной аппаратуры и методов проведения определений см. у Schwalbe-Sieber'a loc. cit., стр. 107).

Если принять во внимание приведенные в § 3 (а и б), результаты определения лигнина и попытаться применить их к выяснению строения лигнина, то можно прийти к заключению, что в одревесневшей мембране содержится компонента, которая отличается по целому ряду реакций от других углеводов, находящихся в клетке, и на основании этого она может быть охарактеризована по крайней мере качественно.

Соответственно наличию многочисленных характерных реакций предложено также и большое количество методов для количественного определения лигнина. Однако эти методы все еще не могут быть полностью применены для определения абсолютного количества лигнина, так как мы все еще не имеем достаточных возможностей для сравнения свойств исходного продукта с изолированными лигниновыми препаратами. Это в значительной степени зависит от того, что изолированные лигниновые препараты, по всей вероятности, изменены по сравнению с препаратами, находящимися в природных мембранах.¹

Если для большинства методов, применяемых для количественного определения лигнина, все еще отсутствует возможность взаимного контроля (что являлось бы особенно желательным) путем сравнения абсолютного содержания лигнина, то все же методы эти представляют известную ценность для определения относительного количества лигнина в различных препаратах клеточных стенок. Количественные определения лигнина, проведенные по различным методам, могут быть сравниваемы друг с другом в зависимости от исходного материала клеточных стенок, и тем самым мы получаем известный контроль для сравнения методов.

В последующем изложении приводится сводка абсолютного и относительного содержания лигнина в наиболее интересных клеточных тканях, определенных по различным методам. При составлении этой сводки нельзя было принять во внимание все более ранние определения, так как в них не было проведено разграничения между пектиновыми веществами и другими углеводами клетки. Эти определения, являющиеся с нашей точки зрения непригодными, приводятся почти во всех более старых сводках и монографиях по вопросу о лигнине; они имеются также и в оригинальных работах.²

Кроме того, большое количество определений лигнина в различных препаратах клеточных стенок было проведено Кенигом и Румпом.³ Однако эти данные трудно сравнивать, так как они относятся к так называемому „сырому волокну“. „Сырым волокном“ называют материал, обработанный горячей 1,25% серной кислотой с последующей обработкой горячим 1,25% раствором едкого кали (метод Хенеберга-Штомана)⁴ или нагреванием с глицерин-серной кислотой (метод Кенига).⁵ Эти препараты содержат небольшие количества пектиновых кислот и других углеводов и, кроме того, благодаря подобной обработке, теряют большее или меньшее количество лигнина. Поэтому эти данные не имеют здесь большого значения.

¹ Это имеет место особенно в случае лигнина, изолированного с помощью соляной кислоты, хотя его часто рассматривали как химически мало измененный лигнин. Ср. E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 44, 57 (1914). Необходимо в большей степени, чем это имело место до настоящего времени, судить о лигниновых препаратах по их отношению к реакциям, приведенным в § 3 (а и б).

² Ср. G. Zemplén и E. Abderhalden, Bioch. Handlexicon, Julius Springer, Berlin 2, 239/240

³ König и E. Rump, Chemie und Struktur usw., стр. 52 (1911); C. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Gebr. Borntraeger, Berlin, стр. 440 (1911); F. Schulze, С. 321 (1857).

⁴ W. Henneberg и Stohmann, реф. у. König'a, Chemie d. menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, 4 изд., 3, 1 часть, стр. 457 (1910).

⁵ J. König и Rump, Chemie und Struktur usw., стр. 26.

Сводка количественных определений лигнина

ТАБЛИЦА 9

Абсолютное содержание лигнина

Клеточный материал (клеточная стенка)	Автор	Содержание лигнина в % ¹
а) Определено по методу Вильштеттера и Цехмейстера (обработка соляной кислотой)		
Хвойные деревья		
1. Ель	Вильштеттер и Цехмейстер ²	~30
"	Вильштеттер и Кальб ³	26—28
"	Унгар ⁴	~29
"	Швальбе и Бекер ⁵	30
(<i>Pinus excelsa</i>)	Швальбе и Бекер ⁶	28,3
"	Вентиг и Керени ⁷	27,9
"	Хейзер и Мерлау ⁸	~29
"	Палохеймо ⁹	25
2. Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	Швальбе и Бекер ⁶	26,4
"	Кениг и Бекер ¹⁰	29,2
"	Вентиг и Керени ⁷	27,4
3. Пихта	Кениг и Румп ¹¹	28,5
" сорт 1	Кениг и Бекер ¹⁰	29,2
" сорт 2	Кениг и Бекер ¹⁰	28,0
Лиственные деревья		
1. Клен	Унгар ⁴	24,1
2. Береза (<i>Betula verrucosa</i>)	Швальбе и Бекер ⁶	19,6
"	Вентиг и Керени ⁷	22,2
3. Бук	Вильштеттер и Кальб ³	23,0
" (<i>Fagus silvatica</i>)	Кениг и Румп ¹¹	20,9
"	Швальбе и Бекер ⁶	22,5
"	Вентиг и Керени ⁷	24,5
4. Дуб	Унгар ⁴	29,4
"	Вентиг и Керени ⁷	29,3
5. Ольха (70 лет) ядро	Швальбе и Бекер ⁶	25,75
Ольха (70 лет) заболонь	Швальбе и Бекер ⁶	24,27
" (9 лет)	Швальбе и Бекер ⁶	~22,97
"	Вентиг и Керени ⁷	26,5
6. Осина (<i>Populus tremula</i>)	Швальбе и Бекер ⁶	18,2
"	Вентиг и Керени ⁷	20,3
Прядильные волокна		
1. Хлопок	Вильштеттер и Цехмейстер ²	0
2. Джут	Унгар ⁴	19,0

Сноски к табл. 9:

¹ Эти данные относятся в большинстве случаев к сухому лигнину, не содержащему золы, а также и к сухому материалу клеточных стенок. Древесина освобождается обычно от смол и жиров обработкой эфиром и спиртом или бензолом и спиртом или водой и ацетоном. В отдельных случаях нельзя точно указать метод обработки, исходя из приводимых авторами описаний их опытов. Необходимо отметить, что для определения содержания лигнина можно применять только древесину, освобожденную от смол. См. стр. 122 и примечание 1 к табл. 10 на стр. 128.

² R. Willstätter и L. Zechmeister, В. 46, 2406 (1913).

³ R. Willstätter и L. Kalb, В. 55, 2640 (1922).

⁴ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 69, 70 (1914).

⁵ C. G. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 32, 128 (1919); 33, 14 (1920).

⁶ C. G. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 32, 230 (1919).

⁷ P. Waentig и E. Kerényi, Zellstoffchemische Abhandlungen 1, 70 (1920).

⁸ E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 103 (1923).

⁹ Необходимо учитывать возможность ошибок ср. L. Paloheimo, Bio. 165, 464 (1925).

Продолжение таблицы 9

Клеточный материал	Автор	Содержание лигнина в %
б) Определено обработкой 72% серной кислотой по Кенигу и Румпу, ср. стр. 119		
Хвойные деревья	Класон ¹²	
1. Ель 1 сорт	Кениг и Бекер ¹³	29,4
" 2 сорт	Кениг и Бекер ¹³	28,0
Различные одревесневшие растения		
1. Льняные очесы ¹⁴	Швальбе и Бекер ¹⁵	23,8
2. Конопляные очесы ¹⁴	Швальбе и Бекер ¹⁵	30,1
3. Бамбук (<i>Phyllostachys bambusoides</i>)	Ацами и Сенгоку ¹⁶	25,0—29,2
Прядильные волокна		
1. Хлопок	Ост и Вилькенин ¹⁷	0
2. Лен	Кениг и Румп ¹⁸	1,4
3. Конопля	Кениг и Румп ¹⁸	0,8
в) Определено обработкой 1% соляной кислотой под давлением, ср. стр. 112 ¹		
Хвойные деревья		
Ель	Кениг и Румп ²⁰	28,0
" 1 сорт	Кениг и Бекер ²¹	29,9
" 2 сорт	Кениг и Бекер ²¹	28,2
Лиственные деревья		
Бук	Кениг и Румп ²⁰	22,1

В сводке приведено общее содержание метильных групп в исследуемом материале, и для определения абсолютного содержания лигнина необходимо вычесть метил, находящийся в пектинах. Однако в большинстве случаев не имеется достаточных данных для подобного разделения, так что при рассмотрении этого обширного материала мы не учитываем отдельно количества метильных групп, находящихся в пектине, даже и в тех случаях, когда эти количества были определены, например, при проведении детальных анализов растительных материалов Швальбе и Беккером. Если учесть, что согласно

¹² J. König и E. Becker, Veröffentlichungen der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen, 1920, тетр. 26, реф. у С. Schwalbe. Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe und der daraus abgeschiedenen Zellstoffe, т. 13 работ Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker. C. Hofmann, стр. 139 (1920).

¹³ J. König и E. Rump, Chemie und Struktur usw., стр. 59, опыт № 4.

¹⁴ P. Klason, Bericht über die Hauptversammlung 1908 des Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker стр. 53, реф. у С. Schwalbe, стр. 413.

¹⁵ Реф. у С. Schwalbe, „Die chemische Untersuchungen usw.“ стр. 137 (1920).

¹⁶ Древесина, отстывающая при получении льна и конопли.

¹⁷ C. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 32, 128 (1919).

¹⁸ K. Atzami и S. Sengoku, Journ. Cellulose Inst., I (1925); реф. Cell. 7, 68 (1926).

¹⁹ H. Ost и Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910).

²⁰ J. König и E. Rump, Chemie und Struktur usw., стр. 63.

²¹ Дальнейшие определения лигнина пихты и осины см. B. Johnsen, R. W. Hofey, J. Ind. 37, 132 (1918); С. II, 512 (1919).

²² J. König и E. Rump, l. c., стр. 55, опыт № 5.

²³ J. König и E. Becker, реф. у Schwalbe стр. 141.

данным Фелленберга¹ и Швальбе и Бекера² содержание пектиновых веществ в древесине незначительно и составляет, например, для ели только 1,1%, то при содержании метоксильных групп³ в изолированных пектиновых препаратах около 10% ОСН₃ это составит лишь 0,11% по отношению к весу древесины. Поэтому при получении приближенных результатов можно не учитывать содержания метоксильных групп в пектинах. Согласно данным Фелленберга в джете содержится также лишь незначительное количество пектина (0,6%).

Для лиственных деревьев,⁴ напр., бука, березы, тополя и ольхи, а также для конопли и для льна неточность эта приобретает несколько большее значение.

Если принять в основу определения абсолютного содержания лигнина в хвойных деревьях⁵ содержание метоксильных групп в лигнине, выделенном из пихты действием концентрированной соляной кислоты, равное 15%, то

ТАБЛИЦА 10

Относительное содержание лигнина

Определено по содержанию метильных групп по Бенедикту и Бамбергеру (см. стр. 122)

Клеточный материал	Автор	% ОСН ₃	% СН ₃ ¹	Вычисленное содержание лигнина в %
Хвойные деревья				
1) Пихта (<i>Abies excelsa</i> кряж)	Бенедикт и Бамбергер ²	~ 4,66	~ 2,26	31,0
" (из центра 70-летнего кряжа)	Бенедикт и Бамбергер ²	5,34	2,59	35,6
" (из самого молодого кольца дерева)	Бенедикт и Бамбергер ²	4,78	2,32	31,8
То же	Унгар ³	5,27	2,56	35,1
То же	Урбан ⁴	4,72	2,27	31,5
Ель (<i>Picea excelsa</i>)	Швальбе и Бекер ⁵	4,86	2,36	32,4
"	Швальбе и Бекер ⁶	4,74	2,30	31,6
"	Вентиг и Керени ⁷	5,21	2,53	34,7
2. Сосна (<i>Pinus laricum</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	~ 4,29	~ 2,08	28,6
" (<i>Pinus silvestris</i>)	Швальбе и Бекер ⁵	4,53	2,20	30,2
"	Вентиг и Керени ⁷	5,01	2,43	33,4
3. Пихта (<i>Abies pectinata</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	5,05	2,45	33,6
"	Кениг и Хюн ⁸	5,05	2,45	33,6
"	Кениг и Румп ⁹	5,05	2,45	33,6
Лиственные деревья				
1. Клен (<i>Acer pseudoplatanus</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	6,30	3,06	} Содержание метила в лигнине неизвестно
	Унгар ¹⁰	6,25	3,05	
2. Береза (<i>Betula alba</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	5,29	2,57	
"	Вентиг и Керени ⁷	5,93	2,88	27,2

¹ Th. v. Fellenberg, *Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchungen in Hygiene*, Bern, стр. 71 (1917); С. II, 1155 (1917).

² C. Schwalbe и E. Becker, *Z. Angw.* **32**, 230 (1919); **33**, 15 (1920).

³ Считая на пектин, не содержащий арабана, см. *Bio.* **85**, 94, 135 (1918).

⁴ C. Schwalbe и E. Becker, *Z. Angw.* **32**, 230 (1919); **33**, 15 (1920).

⁵ Так же и при исследовании льняных и конопляных очесов содержание метоксильных групп в лигнине принимается равным 15%.

Сноски к таблице 10:

¹ Бамбергер и Бенедикт дают содержание метильных групп в промиллях; однако обычно принято приводить содержание метила в процентах. Мы также придерживаемся этого правила. Так как отщепляемый метил находится в растительной мембране в виде метоксильных групп, то мы приводим также и метоксильное число, которое применяется в настоящее время чаще. Данные анализов относятся к сухой древесине; согласно данным Бенедикта и Бамбергера, для результатов определений практически не имеет значения, производилось ли предварительное освобождение древесины от жиров и смол путем экстракции или нет. Эти данные противоречат однако более поздним указаниям, согласно которым древесная смола содержит метоксильные группы (ср. A. Friedrich и V. Brüda, *M.* **46**, 597 (1925)).

Продолжение таблицы 10

Клеточный материал	Автор	% ОСН ₃	% СН ₃ ¹	Вычисленное содержание лигнина в %
2. Береза (<i>Betula verrucosa</i>)	Швальбе и Бекер ⁵	5,71	2,77	21,6
3. Бук (<i>Fagus silvatica</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	5,81	2,82 ¹⁶	27,7
"	Швальбе и Бекер ¹¹	6,10	2,96	30,0
"	Кениг и Румп ¹²	6,47	3,14	31,0
"	Вентиг и Керени ⁷	6,96	3,38	33,3
4. Дуб (<i>Quercus pedunculata</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	~ 5,67	~ 2,75	32,0
"	Кениг и Хюн ⁸	5,93	2,88	33,5
"	Вентиг и Керени ⁷	6,28	3,05	35,5
"	Унгар ¹⁰	5,64	2,74	31,9
5. Ольха (<i>Alnus glutinosa</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	5,95	2,89	30,8
" (70 лет, ядро)	Швальбе и Бекер ¹¹	5,99	2,91	31,0
" (70 лет заболонь)	Швальбе и Бекер ¹¹	5,87	2,85	30,4
" (9 лет)	Швальбе и Бекер ¹¹	6,02		
6. Красное дерево (<i>Swietenia mahagonu</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	~ 5,50	~ 2,92	31,2
			2,66	Сод. метила в лигнине неизвестно
7. Тополь (<i>Populus alba</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	5,34	2,59	27,5
	Вентиг и Керени ⁷	5,46	2,65	28,1
	Швальбе и Бекер ⁵	5,29	2,57	27,3 ¹⁷
8. Осина (<i>Populus tremula</i> , Aspre)				
Различные одревесневшие растения				
1. Льянные очесы	Швальбе и Бекер ⁶	5,52	2,68	36,8 ¹⁸
2. Конопляные очесы	Швальбе и Бекер ⁶	5,25	2,55	35,0 ¹⁸
3. Исландский мох (сырое волокно)	Кениг и Румп ¹²	2,84	1,38	Содержание метила в лигнине неизвестно
4. Пробка (<i>Quercus Suber</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	~ 5,01	~ 2,43	" "
5. Ореховая скорлупа (<i>Juglans regia</i>)	Бенедикт и Бамбергер ²	7,70	3,74	" "
6. <i>Aeschynomene aspera</i> 13	Ханкок и Даль ¹⁴	2,9	1,41	" "
7. Бамбук	Ацामी и Сенгоку ¹⁵	5,41—5,86	2,62—2,84	" "
Прядильные волокна				
1. Хлопок	Герцог ¹⁵	0	0	0
"	Кениг и Хюн ⁸	0,14	0,07	0
2. Лен (небеленый)	Герцог ¹⁵	0,10	0,05	Содержание метила в лигнине неизвестно
"	Кениг и Румп ¹²	0,52	0,25	"
3. Конопля (небеленая)	Герцог ¹⁵	0,60	0,29	"
"	Кениг и Румп ¹²	0,60	0,29	"
4. Джут (небеленый)	Герцог ¹⁵	4,39	2,13	"
"	Кениг и Хюн ⁸	4,80	2,33	"
"	Унгар ¹⁰	3,83	1,86	"
"	Бенедикт и Бамбергер ²	3,85	1,87	"

² R. Benedikt и M. Bamberger, M. 11, 260 (1890).⁴ E. Ungar, Diss. Zürich, 37, 70 (1914).⁸ E. Urban, Cell. 7, 78 (1926).⁵ C. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 32, 230 (1919).⁶ C. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 32, 128 (1919).⁷ R. Waentig и E. Kerényi, Zellstoffchem. Abhandlung 1, 70 (1920).⁸ J. König и F. Hühn, ср. Diss. Hühn, Münster стр. 46 (1911).⁹ J. König и E. Rump, Chemie und Struktur usw., стр. 52.¹⁰ E. Ungar, l. c., стр. 70.¹¹ C. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 33, 15 (1920).¹² J. König и E. Rump, l. c., стр. 63.¹³ Индийское водное растение.¹⁴ W. Hancock и O. Dahl, B. 28, 1561 (1895).¹⁵ A. Herzog, Ch. Z. 20, 461 (1896).¹⁶ Содержание метильных групп в краже сильно колеблется.¹⁷ Вычислено по метильному числу, найденному R. Waentig и E. Kerényi для лигнина *Populus alba*.¹⁸ Вычислено по содержанию метоксильных групп в лигнине равном 15%.¹⁹ K. Azami и S. Sengoku, Journ. Cellulose Inst. 1, 5 (1925) реф. Cell., 768 (1926).

получаются количества лигнина в процентах, приведенные в последнем столбце таблицы 10, на стр. 128/129. Если сравнить эти данные с содержанием лигнина, полученного препаративным путем (см. таблицу 9, стр. 126/127), то мы не получим полного совпадения. Разница содержания лигнина, определенного по методу Вильштеттера и по методу Бамбергера и Бенедикта, составляет для хвойных деревьев около 4% (в абсолютных количествах).

Аналогичная картина получается, если для лиственных деревьев применяют при вычислении содержания лигнина количества метоксильных групп, определенных Вентигом и Керени¹ для соответствующих лигниновых препаратов, выделенных также действием соляной кислоты. Содержание метоксильных групп составляет:

В лигнине, выделенном из	бука	—20,9%	ОСН ₂
"	березы	—21,8%	"
"	дуба	—17,7%	"
"	гополя	—19,4%	"
"	ольхи	—19,3%	"

Таким образом у лиственных деревьев разница между определениями лигнина по обоим методам еще более значительна (3,4—8,4%).

Причины плохого совпадения результатов, получаемых при непосредственном определении лигнина и определении лигнина по содержанию метоксильных групп, объясняются в первую очередь трудностью непосредственного определения лигнина. Вентиг и Керени² показали, что при определении лигнина действием концентрированной соляной кислоты, часть лигнина переходит в раствор; это становится особенно заметным, если подвергнуть выделенный лигнин повторному действию концентрированной соляной кислоты. Это наблюдение относится к лигнину, полученному и из хвойных и из лиственных деревьев. Вентиг и Керени вполне основательно указывают, что для получения сравнимых результатов необходимо проводить определения лигнина всегда в одних и тех же условиях. Унгар³ наблюдал, что лигнин, полученный обычным способом из лиственных деревьев, в отличие от лигнина, полученного из хвойных деревьев, заметно растворяется при промывке спиртом. Это обстоятельство учтено при составлении вышеприведенных таблиц. Насколько это допустимо, должны показать дальнейшие опыты. Другой причиной, обуславливающей несовпадение результатов при обоих методах определения, является то обстоятельство, что при выделении лигнина действием концентрированной соляной кислоты отчасти отщепляются метоксильные группы, так что содержание метоксила в выделенных лигниновых препаратах оказывается слишком низким, а содержание лигнина, вычисляемое исходя из этого содержания метоксильных групп, слишком высоким.⁴

Поглощение флороглюцина

В приводимой ниже таблице даны максимальные количества флороглюцина, поглощаемые различными волокнами в процентах от веса исходного сухого материала.

Количество лигнина, вычисленное по поглощению флороглюцина, в общем совпадает с количеством лигнина, определенного прямым методом. При поглощении флороглюцина меньше 0,5%, получаемые результаты лежат уже в пределах ошибки опыта. Этот метод служил до настоящего времени только для относительного определения лигнина; для того чтобы получить возможность

¹ R. Waentig и E. Kerényi, l. c. 1, 70 (1920). О содержании метоксильных групп в лигнине хвойных деревьев см. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, стр. 76, 59, 60, J. Springer Berlin (1926); A. Friedrich, H. 168, 59 (1927).

² R. Waentig и E. Kerényi, l. c. стр. 66.

³ E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 62, 70 (1914).

⁴ При выделении лигнина действием 72% H₂SO₄ он теряет повидямому больше количество метоксильных групп, что видно и из низких метильных чисел лигниновых препаратов, выделенных по этому методу, ср. E. Ungar, loc. cit., стр. 67.

ТАБЛИЦА 11

Поглощение флороглюцина некоторыми волокнами по Кроссу, Бивену и Бриггеу (см. стр. 123)

Исследуемый материал	Автор	Поглощение флороглюцина в %
Древесная мука хвойных деревьев	Кросс, Бивен и Бригс ¹	7,5 — 7,9
Шлиф хвойного дерева	Те же ²	8,0
Ель	Вентиг и Гириш ³	7,17
Сосна	Те же	5,28
Солома 1-й сорт	Те же	4,05
2-й сорт	Те же	3,83
Сульфитная целлюлоза	Кросс, Бивен и Бригс ¹	0,75
Сульфитная целлюлоза, сорт 1-й	Вентиг и Гириш ³	1,06
Сульфитная целлюлоза, сорт 2-й	Те же ³	1,12
Натронная целлюлоза (пихта)	Те же ²	0,11
(сосна)	Те же ²	0,06
Целлюлоза эспарто	Кросс, Бивен и Бригс ¹	0,50
Хлопчатобумажная вата	Те же ¹	0,20
Джутовое волокно (обычное)	Те же ¹	4,20 — 4,34
Джутовое волокно (лучшего качества, белое)	Те же ¹	3,98

определять абсолютные количества лигнина, необходимо знать количество флороглюцина, поглощенного чистым лигнином.

Поглощение хлористоводородной кислоты (см. стр. 124)

Унгар⁴ нашел следующие увеличения в весе (в проц.) при поглощении хлористо-водородной кислоты различными волокнами (табл. 12).

Так же и в этом случае поглощение хлористого водорода приблизительно соответствует количеству лигнина, определенного прямым методом, и это определение может быть применено для суждения об относительном содержании лигнина. Определение абсолютного количества лигнина является все еще невозможным на основании причин, приведенных на стр. 124.

Поглощение хлора

В табл. 13 (стр. 132) приведена сводка хлорных чисел для различных сортов дерева и для соломы. Хлорное число может служить для определения относительного содержания лигнина в различных мембранах и является, согласно данным Вентига и Гириша, наиболее приемлемым и для определения абсолютного количества лигнина. Лигнинные препараты, выделенные из различных сортов дерева действием концентрированной соляной кислоты и не содержащие углеводов, дают хлорные

ТАБЛИЦА 12

Поглощение хлористоводородной кислоты различными волокнами (по Унгару)

Исследуемый материал	Поглощение хлористоводородной кислоты в %
<i>Хвойные деревья</i>	
Ель	10,5—11,0
Сосна	11,0
<i>Листвен. деревья</i>	
Клен	10,5
Эбеновое дерево	11,4
Дуб	10,1
Красное дерево	9,2
Aeschynomene aspera	11,3
Пробка	11,1
<i>Прядильн. волокна</i>	
Хлопок	0,34
Джут	7,5

¹ C. Cross, E. Bevan и J. Briggs, В. 40, 3121 (1907).

² C. Cross, Papierzeitung 44, 79 (1907).

³ P. Waentig и W. Gierisch, H. 103, 97 (1918).

⁴ E. Ungar, I. c., стр. 58 (1914).

числа, которые могут быть с успехом применены для определения абсолютного содержания лигнина.¹ Вычисленное содержание лигнина совпадает с данными, полученными прямым методом. В таблице приведены лишь те хлорные числа, которые найдены Вентигом и Гиришом^{2, 3} лишь в последних их работах.

ТАБЛИЦА 13

Поглощение хлора различными сортами древесины по Вентигу и Керени

Сорт древесины	Поглощение хлора в % от веса древесины (хлорное число) ¹	Хлорное число лигнина в древесине	Содержание лигнина, вычисленное по хлорному числу	Содержание лигнина, определенное прямым путем
Ель	39,2	142,5	27,6	27,9
Сосна	42,7	153,6	27,8	27,4
Береза	30,5	134,8	23,1	22,2
Бук	34,7	143,5	24,2	24,5
Дуб	46,2	139,2	33,2	29,3
Тополь	33,4	140,7	23,7	20,3
Ольха	40,5	144,6	28,0	26,5

Если хорошие совпадения результатов анализов, проведенных путем определения хлорного числа, подтвердятся и в дальнейшем, то этот метод будет наиболее приемлемым для отграничения лигнина от других компонент клеточной стенки.

Если хотят сравнить результаты определения лигнина в различных клеточных материалах по различным методам для того, чтобы с одной стороны, определить пригодность метода и, с другой стороны—исследовать вопрос о постоянстве состава лигнина в различных клеточных материалах, то для этого необходимо прежде всего произвести сравнение различных методов анализа на одном и том же клеточном материале, при чем этот материал должен быть охарактеризован как анатомически, так и биологически, в зависимости от возраста, места произрастания и т. д.⁵ Эти требования были осуществлены только в последнее время в исследованиях Швальбе и Бекера, где приведены подробные данные о происхождении исследуемых древесных материалов, а также и в работах Вентига и Керени, в которых сравнение различных методов определения лигнина производилось на одном и том же материале. Если эти предпосылки будут полностью соблюдаться и в дальнейших исследованиях, то можно надеяться, что в ближайшее время мы получим ясное представление о пригодности того или иного метода определения лигнина, и что на основании дальнейшего совпадения результатов анализов лигнина, произведенных по различным методам, мы получим полное подтверждение той точки зрения, что лигнин представляет собой вещество, химически отличающееся от других компонент клеточной стенки.

¹ Большие отклонения для древесины дуба могут быть, по мнению R. Waentig'a и E. Kerpel's, объяснены наличием дубильных веществ, которые для получения точных результатов должны быть предварительно удалены из дерева, l. c., стр. 71.

² R. Waentig и W. Gierisch, Zellstoffchemische Abhandlungen 1, 70 (1920).

³ R. Waentig и W. Gierisch, H. 103, 97 и след. (1918); Z. Angw. 32, 174 (1919).

⁴ Считая на препарат, не содержащий смол, жиров, восков и золы.

⁵ Только такое детальное определение клеточного материала позволяет сравнивать результаты анализа, полученные по различным методам.

4. Строение лигнина

Как уже было упомянуто выше, до сих пор не удалось еще установить структурную формулу лигнина¹. Так как до настоящего времени не определен даже состав и молекулярный вес лигнина, то мы остановимся только на отдельных предположениях, которые или лучше других подтверждены экспериментально, или же являются предметом особенного спора.

В последнее время было выдвинуто предположение, что лигнин по своему составу близко подходит к углеводам. Эту точку зрения защищали Вильштеттер и Кальб², которые проводили сравнительные восстановления лигнина и углеводов иодисто-водородной кислотой и получили в обоих случаях одни и те же углеводороды. Ионас³ считает, что лигнин по своему составу близко примыкает к пентозам и возможно является производным фурана. Шмидт считает, что лигнин частично содержит в себе углеводы.⁴

Эти предположения противоречат более старым взглядам об ароматическом или полуароматическом характере лигнина. Эти взгляды основываются на наблюдении, что при разрушении лигниновых препаратов образуются многочисленные простые ароматические вещества, выход которых не очень велик, но все же значителен. Противники этой точки зрения указывают, что эти вещества могли образоваться в результате вторичного разложения углеводных групп, находящихся в лигнине.

Наиболее видным защитником⁵ ароматической или полуароматической природы лигнина является Классон⁶.

Этот исследователь впервые указал на близкую связь лигнина с производными кониферина, хотя и не мог привести в подтверждение этому убедительного экспериментального материала. Классон считает, что лигнин содержит продукты конденсации кониферилового спирта (II) или кониферилового альдегида (III) или их полимерные формы. Для большего обоснования своих предположений Классон приводит различные формулировки, например, по его мнению лигнин образуется путем соединения двух молекул кониферилового спирта с образованием кумаронового кольца, при чем лигнин получает строение, аналогичное структуре катехина. Однако и Классон все же не мог привести достаточно убедительных доказательств о наличии связи между лигнином и кониферином.

Хартиг и Кюбель⁷ показали, что в камбиальном соке хвойных деревьев весной образуется глюкозид. Этот глюкозид был определен Тиманом и Харманом⁸ как кониферин (I), который при действии эмульсина распадается на конифериловый спирт и глюкозу. Факт образования кониферина в камбиальном соке в период роста дерева несколько подтверждает точку зрения Клас-

¹ Ср. данные у W. Fuchs'a, B. 54, 484 (1921).

² R. Willstätter и L. Kalb, B. 55, 2637 (1922).

³ K. Jonas, Z. Angw. 34, 289; ср. также стр. 373 (1921); Wchbl. Papierfabr. 56, № 24 A. 83 (1925); ср. также J. Marcusson, B. 58, 871 (1925).

⁴ B. 56, 25 (1923). Имеются работы и других исследователей по этому вопросу. E. Ungar, Diss. Zürich, стр. 15/16; E. Hägglund, Hönig-Festschrift, Th. Steinkopf, Dresden—Leipzig, стр. 26 (1923); Kürschner, Hönig-Festschrift, стр. 36; E. Legeler, Cell. 4, 61 (1923); E. Heuser, P. F. 22, стр. 15 (1924). В последнее время W. Fuchs считает, что лигнин содержит глюколевые группы, B. 60, 776 (1927).

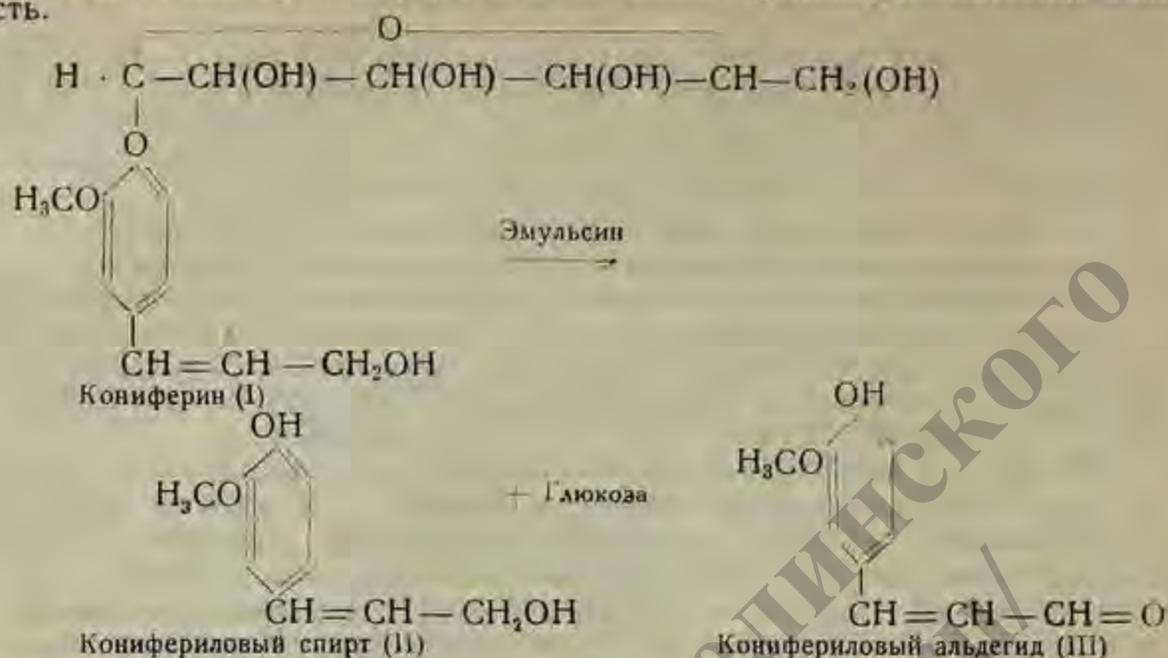
⁵ B. Holmberg, B. 54, 2389 (1921); B. Holmberg и M. Sjöberg, B. 54, 2406 (1921); C. Gross, E. Bevan и C. Beadle, B. 26, 2520 (1893); Ch. Dorée и M. Cunningham Soc. 103, 677 (1913); Ch. Dorée и L. Hall, J. Ind. 43, 257 (1924); Schrauth, Z. Angw. 36, 149 (1923); W. Schrauth и K. Quasebarth, B. 57, 854 (1924).

⁶ P. Klason, Svensk Kem. Tidskrift, стр. 135 (1897); B. 53, 707 (1862); 1864 (1920); B. 58, 375, 1761 (1925); Hönig—Festschrift, стр. 15; Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes, Berlin, стр. 40 (1911), ср. Kürschner, Zur Chemie der Ligulinkörper, F. Enke, Stuttgart, стр. 94 (1925).

⁷ Hartig, Tharender Jahrb. Försterei I, 263. (1861); Hartig и Kübel, Ztschr. f. Chem., стр. 339, (1866); Kübel, J. pr. 97, 243 (1865).

⁸ F. Tiemann и W. Haarmann, B. 7, 606 (1874); 8, 512 (1875); 9, 411 (1876). Недавно кониферин получен синтетическим путем. H. Pauly и K. Fenerstein, B. 60, 1031 (1924).

сона о том, что между кониферином и лигнином существует известная зависимость.



Это предположение было подтверждено экспериментально в последнее время Герцогом и Гильмером,¹ исследовавшими ультрафиолетовый спектр поглощения различных лигниновых препаратов (лигнин из сульфитных щелоков, щелочной лигнин Бекмана и Лише и мерулиус-лигнин) и сравнившими их с спектрами поглощения кониферина и полимерного кониферилового спирта из сиамского ладана.

Как видно из рис. 21—24, все эти препараты обнаруживают поразительное сходство спектров поглощения. Эти данные заставляют нас более серьезно относиться к формуле строения лигнина, предложенной Классоном.

IV. Жиры, воск и смолы ²

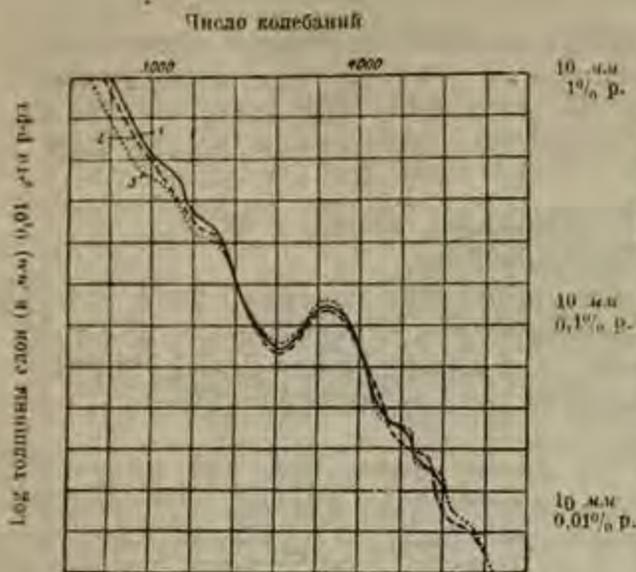
Во всех растительных клеточных тканях наряду с цементирующими и заполняющими веществами имеется большее или меньшее количество жировых и восковых веществ, и в зависимости от характера ткани имеются также и смолистые вещества. Так как при обычных методах отделения смолы экстрагируются совместно с жирами и воском, то при проведении анализа клеточной стенки их определяют совместно. В более старой литературе все эти три вещества объединялись под общим термином смолы, особенно тогда, когда в исследуемых препаратах они не подвергались дальнейшему разделению.

Причиной подобного поверхностного изучения этих веществ является то обстоятельство, что все они содержатся в растительных материалах лишь в незначительных количествах. Более детально изучение их проводилось только в тех случаях, когда количество этих веществ было значительно больше. Так, например, при очистке хлопка, льна, конопли, джута и т. д. и при переработке сортов дерева, применяемых в бумажной и целлюлозной промышленности, в отработанных щелоках содержатся смоляные масла, могущие найти промышленное применение (так, например, шведская смола или талловое масло). В опробковевших мембранах, например, в коре пробкового дуба, количество этих веществ особенно велико. Эти вещества играют известную роль при анализах кормовых веществ; в этой области было получено большое количество

¹ Herzog и A. Hillmer, В. 60, 365 (1927); Н. 168, 117 (1927).

² Детальные сведения об этих клеточных компонентах приведены у В. Ubbelohde и F. Goldschmidt, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, ч. II и IV, Leipzig (1920 и 1926); С. Brahm, в Abderhalden, Bioch. Handlexion 3, 1 (1911); Ad. Grün, в этой же книге, 8, 367 (1914); К. Dieterich, в этой же книге, 7, 683 (1912).

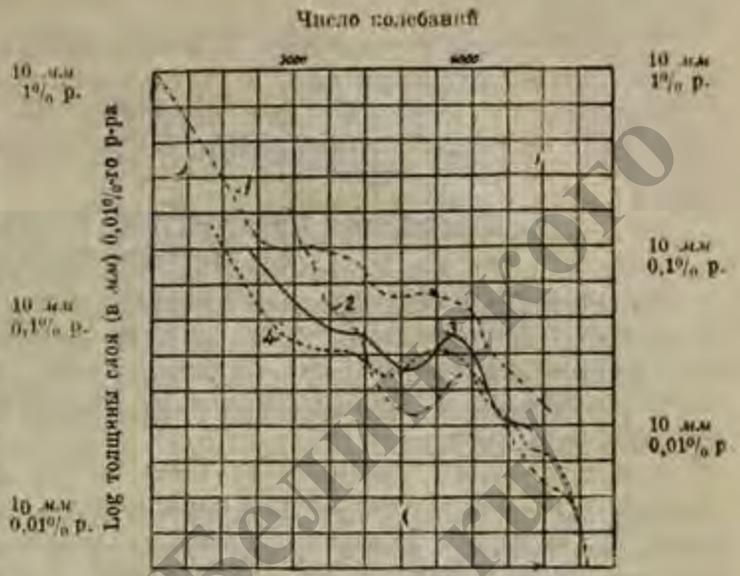
указаний на наличие этих веществ в растительных материалах. Однако и в тех случаях, когда было проведено разделение и детальное аналитическое определение жиров, смол и восков, выделенных из клеточных препаратов, и когда имелась практическая возможность получения больших количеств этих мате-



Растворы в воде:

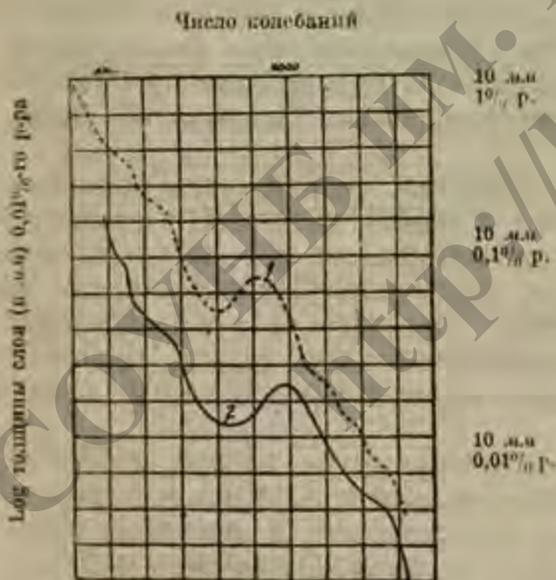
1. Оработанные сульфитные щелока.
2. Техническая лигнин-сульфовая кислота.
3. α -лигнин сульфоновая кислота, по Класову.

Рис. 21.



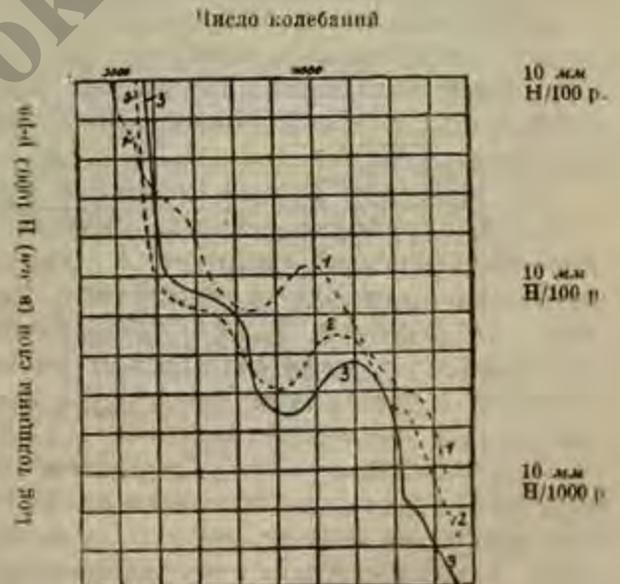
1. Мерулис-лигнин (все продукты в щелочном растворе).
2. Полимерный кониферилловый спирт в 50% спирте.
3. Щелока, полученные при выделении лигнина из ржаной соломы.
4. Щелочной лигнин, получаемый из ржаной соломы.

Рис. 22.



1. Лигнин-сульфовая кислота (из сульфитных щелоков) в воде.
2. Полимерный кониферилловый спирт в 50%-ном спирте.

Рис. 23.



Растворы в 50% спирте:

1. Полимерный кониферилловый спирт.
2. Кониферилловый спирт.
3. Кониферин.

Рис. 24.

риалов, наши сведения о природе этих веществ являются все же очень недостаточными. До настоящего времени едва ли удалось получить эти вещества в химически чистом виде.

Для выделения этих клеточных компонент существуют два метода, которые имеют различную практическую ценность. Более старый метод осно-

ываается на работах Фреми,¹ который получил из поверхностных тканей после удаления всех других клеточных компонент (целлюлозы, лигнина и т. д.) действием различных реагентов препарат, напоминавший по свойствам жиры и воск. Этот метод был впоследствии в несколько измененной форме многократно использован Кенигом и его сотрудниками при анализах кормовых материалов.

Другой метод, находящий в настоящее время всеобщее применение и значительно превосходящий метод Фреми-Кенига по простоте и возможности определять практически все жировые и восковые вещества, метод экстракции клеточных препаратов веществами, растворяющими жиры, воск и смолы.

1. Выделение препаратов, содержащих жиры и воск, по методу Фреми-Кенига

Фреми получал при последовательной обработке поверхностной кожицы (кутикулы) листьев яблочного дерева разбавленной соляной кислотой, медноаммиачным раствором и разбавленным раствором едкого кали препарат, нерастворимый в медноаммиачном растворе и приближающийся по своему составу к жирам.

Эти препараты полностью омыляются едким кали, при чем получается жирная кислота, которую Фреми считал за олеиновую кислоту. Это жировое вещество Фреми назвал кутин²ом. Позднее Фреми и Урбен изолировали из листьев агавы аналогичный препарат,³ из которого щелочным омылением получили кристаллическую, до настоящего времени мало изученную, жирную кислоту, состава $C_{56}H_{148}O_{64}$ (т. пл. 76° , молекулярный вес = 784,4). Эту кислоту они назвали стеарокутиновой кислотой. Они выделили также и другую жирную жидкую кислоту состава $C_{14}H_{20}O_4$ (молекулярный вес = 252,2), которую назвали олеокутиновой кислотой.

В дальнейшем эти препараты, как содержащиеся во всех клеточных стенках (кутикулярные вещества), получили большое значение.

Особенно часто встречаемся мы с этими веществами в работах Кенига и его сотрудников, которые при проведении систематического исследования кормовых материалов обращают особое внимание на содержание кутина. Эти авторы выработали специальные методы определения и химического исследования кутина.⁴

По Кенигу можно выделить кутин из клеточных тканей путем предварительной обработки волокна смесью глицерина с серной кислотой с последующей экстракцией спиртом и эфиром; затем разрушают лигнин действием перекиси водорода в аммиачном растворе и растворяют целлюлозу, так же как и у Фреми, в медноаммиачном растворе. Препарат, остающийся нерастворимым в медноаммиачном растворе, приближается по своим свойствам к воску и благодаря сходству с препаратами, выделенными Фреми, назван Кенигом также кутин²ом.

Так как при такой обработке кутин не разрушается, то при работе по методу Кенига мы получаем почти все количество кутина. Однако, естественно, что при этом методе работы отделяются не все жировые и восковые вещества, находящиеся в натуральном волокне. Если сравнить, например, содержание кутина в ели (см. табл. 14 стр. 137) с результатами, получаемыми в настоящее время при определении содержания жировых веществ в дереве, путем обычной экстракции (см. таблицу 16, стр. 141), то ясно видно, что содержание кутина, определяемое по методу Кенига, меньше общего содержания жиров и воска в дереве. В кутиновых препаратах, выделенных по методу Кенига,

¹ E. Fremy, С. г. 48, 667 (1859).

² E. Fremy и Urbain, С. г. 93, 926 (1881); 100, 19 (1895). Авторы назвали это жировое вещество, находящееся в препарате, но не выделенное в чистом виде, — кутозой. Также мало определенным является и другой продукт, названный авторами васкулозой и отличающийся от кутозы только по различной растворимости в щелочах.

³ В. Mordfield, Diss. Münster (1906); J. König, Z. N. G. 12, 385 (1906); С. II, 1528, (1906).

содержится только та часть жировых и восковых веществ, находящихся в растениях, которая химически трудно разрушается. К этим веществам относится преимущественно воск; жиры же и часть кутиновых веществ¹ при обработке глицерин-серной кислотой и последующей экстракции спиртом и эфиром или при последующем растворении в медноаммиачном растворе² также растворяются. Необходимо принять, что и другие данные о содержании кутина, приведенные в таблице 14, не соответствуют общему содержанию жиров и воска в растениях.

Кениг и его сотрудники³ выделили такие препараты в больших количествах из отрубей соломы и сена и охарактеризовали их как воскообразные вещества, которые омыляются при кипячении с 20%-ным раствором едкого кали. При омылении кутина из ржаной соломы авторы выделили экстрагированием петролейным эфиром спирт с точкой плавления 55—56°, которому на основании анализов они приписали состав октадецилового ($C_{18}H_{38}O$) или цетилового спирта ($C_{16}H_{34}O$). Из спиртового раствора щелочи они выделили смесь различных кислот, число углеродных атомов которых в среднем равнялось 9. Учитывая наличие высокомолекулярных одноатомных спиртов, необходимо принять, что в кутиновых веществах, выделенных из сена и из отрубей, содержится настоящий воск (цетиловый эфир нониловой кислоты или октадециловый эфир капроновой кислоты).

Детальных исследований кутиновых препаратов, выделенных из других растений, все еще не имеется, так что нельзя судить о том, насколько химически идентичны кутиновые препараты, выделенные Кенигом и его сотрудниками из различных растений и из кормовых материалов.

В таблице 14, заимствованной из монографии Кенига и Румпа,⁴ приведены содержания кутиновых веществ в различных растительных материалах. Содержание кутиновых веществ дано в проц. от веса сырого волокна, обезвоженного и освобожденного от золы, т. е. после обработки препарата глицерин-серной кислотой.⁵

По вопросу о содержании и значении кутина Кениг и Румп¹ отмечают, что он содержится почти во всех частях растений, в особенности во внешних

ТАБЛИЦА 14

Содержание кутина в отдельных клеточных препаратах по данным Фреми-Кенига

Клеточный препарат	Содерж. кутина в %	Клеточный препарат	Содерж. кутина в %
Древесина:		Сено:	
Ель	0,16	Клевер перед цветением	0,53
Бук	0,14	" во время цветен.	0,68
Еловая кора	1,53	Отруби:	
Буковая кора	2,32	Пшеничные	2,03
Солома:		Ржаные	1,49
Пшеничная	1,00	Ячменные	0,90
Прядильн. волокн:		Кожица плодов:	
Лен	0,83	Яблоко	3,51
Новозеландский лен	1,80	Картофеля	7,79
Пенька	0,19	Плодовые ткани:	
Сено:		Свеклы	0,37
Трава молодая	0,52	Мох:	
Трава перед цветен.	0,74	Исландский мох	0,43
Трава во время цвет.	0,77		

¹ Wisseligh, стр. 154.

² При этой операции растворяются также и смоляные кислоты, если только они не удалены при предварительной обработке мембраны.

³ R. Mordfeld, Diss. Münster (1906); W. Sutthoff, Z. N. G. 17, 662 (1909); С. II, 458 (1909).

⁴ J. König и E. Rump, Chemie und Struktur usw., стр. 52 и 70.

⁵ J. König и W. Sutthoff, L. V. St. 70, 343 (1909); König, Z. N. G. 1, (1898). J. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, 4 изд., т. 3, ч. 1, стр. 453, L. Springer, Berlin (1910).

мембранах. Кутин имеет биологическое значение в смысле защиты растений от увядания и внешних воздействий. Этим может объясняться также и незначительное содержание кутина в старых деревьях (0,14 — 0,16%) по сравнению с однолетними растениями (0,5 — 1,0%). Аналогично объясняется и высокое содержание кутина в кожице плодов, богатых водой, как, напр. яблок и картофеля.²

Текстильные волокна также содержат жировые и восковые вещества, облегающие тонким слоем само волокно. Этот слой называют кутикулярным слоем и говорят вообще о кутикуле волокна. Наличие кутикулы обуславливает блеск, гибкость и гриф волокон; если эти вещества удалены, например, обработкой органическими растворителями, то волокна эти, например, волокна льна, становятся ломкими, жесткими и теряют свой блеск. Кутикула защищает волокна от проникновения влаги и обуславливает плохую смачиваемость и окрашиваемость³ сурового хлопкового волокна.

2. Отделение жиров, воска и смол экстракцией растворителями

Для отделения и определения⁴ жировых и восковых веществ значительно более удобно и просто применять метод экстракции растворителями.

Так как при этой обработке в раствор переходит и большое количество смоляных веществ, находящихся в растительной ткани, то в этом экстракте могут находиться, в зависимости от характера клеточного материала, жировые, смоляные и восковые вещества, которые необходимо отделить друг от друга для более детальной характеристики их.

Недостатком этого метода, на который особенно необходимо обратить внимание, является тот факт, что при подобной экстракции, наряду с вышеупомянутыми веществами, переходят в раствор, в зависимости от характера исследуемого вещества, также и другие компоненты, как, например, глюкозиды, сахаристые и дубильные вещества, алкалоиды, красители и т. д.⁵ На это обстоятельство необходимо обращать особое внимание при проведении аналитических определений. Необходимо также отметить, что спирт и ацетон могут, в зависимости от условий обработки, растворять также и вещества, приближающиеся к лигнину.⁶

В качестве экстракционных материалов для извлечения жиров, воска и смол применяются преимущественно индифферентные органические растворители, как например, петролейный эфир, бензин, эфир, спирт, ацетон, бензол и хлороформ. Так как рассматриваемые вещества обладают различной растворимостью, то состав получаемых экстрактов зависит от растворителя, примененного для экстрагирования. Максимальное количество этих веществ извлекается при обработке горячим спиртом или ацетоном; эфир и бензол извлекают только часть их. Обычно применяют предварительную экстракцию эфиром или бензолом с последующей экстракцией спиртом. Из систематических исследований Зибер⁷ вытекает, что значительная часть (от $\frac{2}{5}$ до $\frac{3}{2}$) жиров, воска и смол, находящихся в древесине, извлекается при экстрагировании эфиром, при чем полученный экстракт совершенно свободен от других составных частей ткани.

В качестве экстрагирующих веществ применяется также и горячая вода, а особенно теплые разбавленные щелочи, как, например, 1%-ный едкий натр или разбавленный раствор соды. Горячую разбавленную щелочь применяют

¹ J. König и E. Rump, *Chemie und Struktur usw.*, стр. 53.

² О других функциях кутикулы см. G. Haberlandt, *Physiologische Pflanzenanatomie* стр. 98 и 102, 6 изд. Берлин (1924).

³ R. Haller, *Z. F. I. 6*, 125 (1907).

⁴ О проведении определения см. J. König, *Chemie des menschlichen Nahrungs und Genussmittel*, 3 (1910).

⁵ Dragendorff, *Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen*, Göttingen (1882).

⁶ P. Klasson, *Cell.* 4, 83 (1923); ср. также E. Ungar, *Diss.* Zürich, стр. 70 (1914).

⁷ R. Sieber, *Über das Harz der Nadelhölzer; und die Entharzung von Zellstoffen*, т. 9 работ Ver. d. Zellstoff u. Papierchemiker. C. Hofmann, Berlin, 195, стр. 7 и след.

преимущественно в тех случаях, когда мало заботятся о выделении неизменных экстрактов, а хотят достичь возможно более полной очистки волокна от этих веществ, т. е. при техническом обезжиривании хлопка и других прядильных волокон.

При подобной обработке жировые вещества большей частью омыляются, а трудно омыляемые части воска удаляются путем эмульгирования образующимися мылами. Очистка волокна еще более облегчается, если к варочным щелокам заранее прибавить небольшое количество мыла или, что еще лучше, ализаринового масла (так называемое бучение).¹ Если желают подвергнуть отделенные компоненты дальнейшему исследованию, то эти методы выделения оказываются непригодными; в этих случаях необходимо производить экстракцию индифферентными органическими растворителями.

В последующем изложении приведены важнейшие свойства препаратов, полученных путем экстракции из хлопка и из льна.

1. Хлопок. Боуман² считает, что жировые компоненты кутикулярного слоя хлопка, повидимому, идентичны с жирами, находящимися в хлопковом масле, или с продуктами, получаемыми после их затвердения, и состоят из триглицеридов олеиновой, линолевой и пальмитиновой кислот. В кутикуле находится также и воск, так называемый хлопковый воск (к которому иногда неправильно причисляют и жировые вещества), о химической природе которого очень мало известно до настоящего времени. По Шунку³ этот трудно омыляемый воск приближается по своему составу к карнаубскому воску, точка плавления его 86° (точка затвердевания 81—82°). Этот воск легко растворяется в спирту или эфире и выделяется из горячего спиртового раствора при охлаждении в виде белого студня, который состоит из микроскопически малых, тонких иголочек. При омылении воск этот дает жирную кислоту неизвестного строения, плавящуюся при 85°.

Кнехт и Аллан⁴ нашли в вытяжке, полученной после обработки петролейным эфиром, фитостерин, ненасыщенные жирные кислоты, церотиновую, стеариновую и пальмитиновую кислоты; в бензольной вытяжке — углеводы, фитостерин и меллисиновую кислоту. Пист⁵ определил количество веществ, изолированных при помощи различных растворителей, и установил их константы. По Фридлендеру⁶ в кутикулярных веществах хлопка содержится, повидимому, жирная кислота гидроароматического характера, приближающаяся по свойствам к фелоновой кислоте (см. стр. 142), что, однако, оспаривается другими исследователями.⁷

2. Лен. Жировые и восковые вещества льна были исследованы Кольбом⁸, а позднее Кроссом и Бивеном.⁹ Кросс и Бивен получили из горячей спиртовой вытяжки льняного волокна, после омыления спиртовым раствором щелочи, цериловый спирт ($C_{26}H_{53}OH$) и церотиновую кислоту ($C_{26}H_{52}O_2$), при чем цериловый спирт содержится, повидимому, и в неомыленном экстракте. Льняной воск является, повидимому, цериловым эфиром церотиновой кислоты. В вытяжке содержится также еще большое количество неомыляемых веществ, как, например, углеводороды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая, масляная и линолевая).

Гофмейстер¹⁰ нашел в вытяжке также и диоксистеариновую кислоту, которая образовалась, повидимому, из олеиновой кислоты, линолеовую кислоту, фитостерин, цериловый спирт, а также и остаток, напоминающий церезин.

¹ F. Uhmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie 6, 135, Berlin-Wien (1919).

² P. Bowman, The structure of cottonfibre, стр. 239.

³ E. Schunk, Chem. N. 17, 118 (1868); D. 188, 496 (1868); реф. у Cross-Bevan'a, стр. 289.

⁴ E. Knecht и J. Allan, Soc. Dy. (1911).

⁵ C. Piest, Z. Angw. 25, 396 (1912).

⁶ P. Friedländer и Fraenkel, Mitteilungen des Gewerbemuseums Wien 8, 326 (1898).

⁷ E. Gilson, La Cellule 6, 63 (1890). H. Mollisch, Mikrochemie d. Pflanze, Iena, стр. 312 (1913).

⁸ J. Kolb, C. r. 66, 1024 (1868); 67, 742 (1868); D. 190, 62 (1868); 191, 321 (1869).

⁹ Cross-Bevan, стр. 232. и след.

¹⁰ C. Hoffmeister, B. 36, 1047 (1903).

Льняной воск легко растворяется в бензоле, трудно в хлороформе и только частично — в спирту.

В таблице 15 приводятся отдельные данные о тех количествах, в которых находятся эти жировые и восковые вещества в наиболее известных растительных волокнах (наиболее целесообразные методы определения см. в книге С. G. Schwalbe и R. Sieber, *Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie*⁴, 2 изд., стр. 70 (1922), а также в реферате С. G. Schwalbe *Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe*, стр. 10 (1920).

ТАБЛИЦА 15

Содержание жиров и воска в различных текстильн. волокнах

Растительное волокно	Содерж. жи- ров и воска в %
Хлопок	0,3—0,6 ¹
Рами	0,2—0,6 ²
Лен	2,4 ³
Конопля	0,6 ³
Новозеландский лен	1,1 ⁴
Солома: ⁴	
Озимой ржи	1,3
Озимого ячменя	1,4
Озимой пшеницы	1,5
Ярового ячменя	1,4
Овса	2,0
Маиса	1,1

Таким же способом извлекают жиры и воск и из одревесневших тканей. В этой области мы имеем большое количество аналитического материала, который собран главным образом для технически важных сортов древесины.⁵ Т. к. в древесине содержится большее количество смолы, то она должна быть отделена от жировых и восковых веществ. Это обстоятельство необходимо особенно учитывать при проведении анализов древесины. Однако и в этом случае у нас имеются лишь скудные сведения о химическом составе отдельных жировых, восковых и смоляных фракций.

Для разделения воска, жиров и смол экстракт (эфирный или спиртовой)⁶ подвергают омылению теплым спиртовым нормальным раствором едкого кали и

неомыленную часть отделяют взбалтыванием с петролевым эфиром. В этой фракции, согласно обычным взглядам, содержатся восковые вещества, а иногда и фитостерин. Однако эта фракция до настоящего времени исследована недостаточно детально для того, чтобы можно было сделать вполне надежные выводы о природе этих веществ. После подкисления щелочного раствора смоляные и жирные кислоты, образовавшиеся в результате омыления (если только они предварительно не содержались в еще неомыленных препаратах), извлекают эфиром и разделяют, пользуясь способностью жирных кислот к легкому образованию эфиров, по методу Твичеля,⁷ измененному Вольфом и Шольце.⁸ Состав смоляных кислот, выделенных подобным образом, до настоящего времени еще не выяснен. Предполагают, что они приближаются по своему составу к патологическим смолам.⁹

¹ Содержание колеблется в зависимости от сорта хлопка (ср. стр. 148), зрелости, времени года и т. д. F. Bowman, *The structure of cottonfibre*, стр. 147 (1908); Müller, *Die Pflanzenfaser*, стр. 33 в т. 3, ч. 1, 2-я половина офиц. отчета Венской Всемирной выставки 1873, стр. 1 до 149; Orpel, *Die Baumwolle*, Leipzig, стр. 106, 123 (1902); Dannert, *Z. F. I.*, стр. 293 (1909); Lecomber и Probert, *T. Inst.* 16, 338 (1925) дают для американских и египетских сортов хлопка 0,35—0,51% воска и для индийских сортов 0,34%. Индийские сорта имеют всегда более низкое содержание воска и этим отличаются от других сортов.

² H. Müller, *l. c.*, стр. 51.

³ H. Müller, *l. c.*, стр. 38.

⁴ H. Müller, *l. c.*, стр. 69.

⁵ Ср. также аналитические исследования смоляных препаратов, выделяющихся при получении натронной целлюлозы вначале из отработанных щелоков в виде смоляных мыл и образующих при разложении кислотами технически ценную шведскую смолу или талловое масло. M. Dittmer, *Z. Angw.* 39, 262, 269 (1926); см. там также и дальнейшие литературные указания.

⁶ При применении спиртовых экстрактов часто бывает необходимо предварительно отфильтровать от нерастворимых примесей.

⁷ Детальное описание см. у R. Sieber, *Über das Harz der Nadelhölzer*, стр. 136; C. Hofmann, Berlin (1925).

⁸ H. Wolff и E. Scholze, *Ch. Z.* 30, 369, 382 (1914).

⁹ Ср. A. Tschirell, *Die Harze und die Harzbehälter* (1906); см. также R. Sieber, *l. c.*

Также не выяснен и состав жирных кислот. Учитывая их высокое иодное число, можно заключить о присутствии олеиновой кислоты (положительная элаидиновая реакция) и высших ненасыщенных кислот.

Таким путем было определено содержание жиров и смол в различных древесинах и препаратах целлюлозы.¹

ТАБЛИЦА 16

Содержание жиров и смол в различных деревьях и сортах целлюлозы по Зиберу²

Клеточный материал	Суммарный экстракт (эфир + спирт) в %	Смола в %	Жиры в %
Ель ³	0,98	0,48	0,50
Сосна ³	2,54	1,11	1,43
Древесная целлюлоза сорт I ⁴	1,07	0,29	0,78
" " " II ⁴	1,82	0,68	1,14
" " " III ⁴	1,28	0,38	0,90

Колеблущееся количество жиров и смол у одних и тех же сортов древесины зависит от целого ряда факторов. Место произрастания, период роста, климатические условия и возраст дерева играют существенную роль, кроме того содержание этих веществ в различных частях дерева неодинаково. По данным Вальберга,⁵ содержание жиров и смол изменяется от одного годового кольца к другому без наличия какой-либо закономерности. Согласно исследованиям Швальбе и Шульце,⁶ при лежании дерева содержание жиров и смол в нем уменьшается.

Путем экстракции можно выделить жиры и воска также и из опробковевших клеточных стенок. Также как в поверхностных слоях клеточных тканей, как, например, в листьях, плодовой коже, стеблях растений и в волокнах количество жиров и воска особенно велико и они играют при этом известную роль в биологическом отношении, мы находим также скопление жиров и воска и в самых толстых растительных защитных оболочках, как, например, в пробковом слое древесной коры.

Эти жировые и восковые вещества составляют в сильно опробковевших тканях, как, например, в коре пробкового дуба (*Quercus suber*) главную составную часть клеточных стенок. Формообразующее вещество клеточной мембраны — целлюлоза в них полностью или почти полностью исчезает.⁷

При экстракции пробковой муки хлороформом, бензолом или другими органическими растворителями, несколько процентов экстрагируемого материала переходит в раствор в виде смеси высших спиртов еще неизвестного строения (церин,⁸ состав которого еще точно не определен, и фриделин⁹ $C_{43}H_{70}O_2$ — оба вещества кристаллизуются), на ряду с которыми содержатся еще глице-

¹ Из этих определений вытекает, что при технической обработке древесины количество жиров и смол, находящихся в целлюлозе, увеличивается.

² Дальнейшие данные о содержании жиров, смол и воска в различных сортах древесины (экстракция спиртом-бензолом) см. у H. Müller'a, Pflanzenfaser, стр. 150; реф. у Schwalbe, стр. 440

³ R. Sieber, Über das Harz der Nadelhölzer, Berlin, стр. 12 (1925), данные относятся к выдержанному дереву.

⁴ R. Sieber, l. c., стр. 47, 49.

⁵ H. Wahlberg, Zellstoff und Papier 2, 129, 155, 202 (1922).

⁶ C. Schwalbe и W. Schulz, Ch. Z. 42, 229 (1918); Z. Angw. 31, 125 (1918).

⁷ F. Flückiger, Ar. 228, 690 (1890); C. V. Wisselingh, Justs. Botanischer Jahresbericht, I, стр. 689 (1888); C. II, 516 (1892); G. Zemplén H. 85, 173 (1913); P. Karrer, J. Pyer и Z. Zega, Helv. 5, 853 (1922); F. Zetzsche и G. Rosenthal, Helv. 10, 367 (1927).

⁸ E. Chevreul, A. ch. [I] 62, 323 (1807); 96, 141 (1815); J. Boussingault, A. 19, 310 (1837); C. Istrati и A. Ostrogovich, C. r. 128, 1581 (1899).

⁹ C. Istrati и A. Ostrogovich, C. r. 128, 1581 (1899).

риды (10%).¹ При дальнейшей экстракции спиртовым раствором едкого кали извлекается еще около 30% жирных кислот,² которые, по видимому, не связаны с глицерином,³ а содержатся в виде ангидридов. Из этих веществ в виде химически индивидуального продукта была выделена до настоящего времени только фелоновая кислота⁴ (микроскопически маленькие иголки с т. пл. 96°, $C_{22}H_{42}O_2$, по видимому гидроароматическая спиртокислота).

У. Другие составные части клеточных стенок, содержащиеся в незначительных количествах

Кроме жиров, воска и смол, рассмотренных уже в предыдущей главе, в растительной клеточной стенке содержатся и другие вещества, количество которых в большинстве случаев очень незначительно и непостоянно, однако, несмотря на это, мы должны по многим причинам обратить на них внимание. Сюда относятся азотосодержащие вещества (белки), красители и зола.

Кроме того в клетке иногда встречаются дубильные вещества, алкалоиды и некоторые глюкозиды, однако присутствие этих веществ не является типичным. Хотя детальное рассмотрение этих веществ не является целью данной книги, все же необходимо указать, что часто является затруднительным выяснить отношение этих веществ к главным клеточным компонентам. Так, например, трудно полностью и вполне достоверно отграничить дубильные вещества, находящиеся в клеточной ткани, от лигнина. Также трудно было установить независимое от лигнина содержание глюкозида кониферина в древесине хвойных деревьев и установить его отношение к типичным альдегидным веществам, находящимся в одревесневших мембранах и являющихся причиной большинства цветных реакций.

Белковые вещества, красители и зола всегда содержатся, хотя, как правило, и в небольших количествах, во всех клеточных стенках. Необходимо принять, что вещества эти переходят в клеточную стенку из клеточного сока и не играют непосредственной роли в процессе образования мембраны. Поэтому можно сомневаться в том, можно ли причислить эти вещества к числу типичных составных частей клеточной стенки. Во всяком случае, вещества эти имеют известное значение для всех исследователей, работающих в области химии целлюлозы. Эти вещества, подобно жирам и воску оказывают существенное влияние на физические свойства технически важных волокнистых материалов. Так, например, белковые вещества, благодаря своим аморфным и коллоидным свойствам, могут несмотря на их сравнительно небольшое количество, играть роль склеивающих веществ и тем самым обуславливать повышение крепости волокна и его большую стойкость по отношению к химическим воздействиям.⁵ Красители обуславливают в основном внешний вид волокна. Зола, особенно в тех случаях, когда она содержится, как, например, в травянистых растениях, в большом количестве (кремневая кислота), также повышает крепость клеточных стенок; однако это не обозначает, что крепость во всех случаях зависит от внедрения минеральных веществ. Неоднократно высказывалось мнение, что вещества, находящиеся в золе, обуславливают гигроскопичность некоторых волокон.

¹ M. Schmidt, M. 25, 302 (1904).

² F. Höhnel, S. Wien 76, I, 527 (1877); K. Kugler, Ar. 222, 217 (1884).

³ M. Schmidt, M. 31, 347 (1910).

⁴ K. Kugler, Ar. 222, 217 (1884); E. Gilson, La Cellule 6, 63 (1890); M. Schmidt, M. 25, 277 (1910).

⁵ Это положение не противоречит взглядам ботаников, согласно которым белковые вещества находятся не в клеточной стенке, а представляют остатки клеточного сока в клеточных каналах. При высыхании омертвевших тканей они также и в этом случае могут выполнять вышеизложенные функции.

Соответствуют ли все эти предположения действительности или нет, но все же бесспорно с ними приходится считаться при препаративной обработке клеточных тканей. Для получения однородных препаратов важнейших клеточных компонент необходимо по возможности полностью удалить все эти вещества. Удаление красителей отбелкою имеет особенно большое техническое значение с целью получения белых волокон. При сравнении результатов анализа растительных тканей необходимо всегда учитывать содержание золы.

1. Белковые вещества

Согласно общепринятой у ботаников точке зрения¹ азотистые вещества находящиеся в небольших количествах в клеточной ткани, не принадлежат к составным частям клеточных стенок, но являются остатком веществ, содержащихся в клеточном соку и протоплазме. Во всяком случае, до настоящего времени мы не имеем никакого надежного доказательства наличия белковых веществ в мембранах живых растительных клеток.

Количество азотистых веществ слишком незначительно для того, чтобы можно было их выделить или определить. Об их присутствии заключают только по аналитически определенному содержанию азота в клеточных материалах или в экстрактах (водных или щелочных) из этих материалов. Что вещества эти всегда белковые—является только более или менее вероятным предположением. Прежде всего в громадном большинстве случаев отсутствует препаративное обоснование такого предположения. Для количественного определения этих азотистых веществ является недопустимым как это делается обычно при исследовании кормовых материалов² (этот метод был применен также и при анализе клеточных стенок), определять содержание так называемых сырых белковых веществ умножением найденного количества азота на 6,25. В основе такого вычисления лежит предположение, что эти азотистые вещества содержат 16% азота, что является однако недоказанным.

Особенно большое количество азотистых веществ находится в водных и щелочных экстрактах. Так, например, Чиликин³ удалось выделить из бучильных щелоков, полученных при варке хлопка, препарат с высоким содержанием азота, который по своему составу приближается повидимому к кератину. В подобных экстрактах на ряду с азотистыми веществами содержатся в значительных количествах и другие примеси, напр., пектиновые кислоты, жиры, воск и зола. Однако подобной экстракцией не удастся удалить все азотистые вещества. Михель и Райх⁴ выделили из хлопка, подвергнутого обычной предварительной очистке (экстрагированию горячим 2%-ным раствором едкого натра), после разрушения целлюлозы полным ацетолизом—азотистое вещество, которое возможно близко подходит к веществу, выделенному Чиликиным.

В виду отсутствия возможностей препаративного выделения этих азотистых веществ, о количестве их можно судить только по содержанию азота в клеточном материале, а не по количеству каких-либо азотистых препаратов, полученных экстрагированием.

Определение азота производится в большинстве случаев по методу Кьельдаля,⁵ что является наиболее целесообразным в тех случаях, когда имеются большие количества вещества для анализа. В таблице 17 (стр. 145) приведено содержание азота в некоторых важных клеточных препаратах. Приведенное в таблице 17 содержание азота в древесине, по Шевандье, является безусловно слишком высоким. Это обстоятельство не может быть объяснено тем фактом, что

¹ Czarek, I, 679, 693.

² Ср. J. König, Untersuchungen landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 4 изд., стр. 248, P. Parey, Berlin, (1911).

³ A. Tschilikin, Z. Angw. 40, 746 (1927).

⁴ F. Michiel и W. Reich, A. 450, 59 (1926).

⁵ Детальное описание методики см. у Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle, 2 изд., J. Springer, Berlin, стр. 228 (1922); см. также стр. 166 этой книги.

Шевандье производил анализы смешанных препаратов, состоящих из древесины и коры.¹ Почти все анализы, произведенные для важнейших клеточных материалов, как, напр., для древесины и хлопка, указывают на среднее содержание азота в древесине около 0,1% и в хлопке — около 0,5%. По вопросу о более детальном исследовании и определении азотистых веществ можно указать на соответствующую оригинальную литературу.²

2. Красители

Красители имеются почти во всех без исключения одревесневших и недревесневших мембранах. Они обязаны своим происхождением вероятно клеточному соку. При высыхании тканей они поглощаются клеточной стенкой и тем самым обуславливают ее окраску.

Количество этих красителей практически настолько незначительно, что не представляется возможным произвести препаративное выделение их в чистом виде для того, чтобы произвести исследование с целью выяснения их состава. Шунк³ пытался выделить красители из различных сортов хлопка, но все же ему не удалось получить достаточно характерных индивидуальных продуктов. Изолированные из индийского и американского хлопка препараты окрашены в желто-бурый цвет.

Наличие специфического красителя в различных сортах хлопка особенно наглядно доказано опытами Визнера.⁴

Согласно данным Визнера, волокна нанкинского хлопка окрашиваются при действии кислот в розовато-красный, а при действии щелочей в смарагдово-зеленый цвет. По Визнеру, причиной этих цветных реакций является желтый краситель, находящийся в мембране волокна. Визнер также указывает, что смарагдово-зеленая и красновато-желтая окраски различных сортов хлопка изменяются аналогичным образом при действии щелочей и кислот, при чем смарагдово-зеленая окраска переходит при действии кислот в розовато-красную, а при действии аммиака снова в зеленую, а красноватые сорта изменяются обратным образом.

На основании этих реакций Визнер предположил, что во всех сортах хлопка находится один и тот же пигмент, и что этот пигмент, судя по изменению окраски при действии кислот и щелочей, относится по видимому к группе красящих веществ, содержащихся в клеточном соке, так называемых антоцианов. По видимому краситель этот примыкает к желтому красителю хлопковых цветов — госсипетину, который был определен Перкиным,⁵ как протравной краситель.

Также и для других прядильных волокон мы очень мало знаем о характере пигментов, содержащихся в них. Мы ничего не знаем о красителе льна, который по видимому частично переходит в раствор при экстракции льна для удаления жиров и воска органическими растворителями и обуславливает характерную желто-зеленую и желто-коричневую окраску этих экстрактов. Считают, что желтый краситель соломы является по видимому желтым спутником хлорофила, который образуется в этом случае также, как и при пожелтении листьев.⁶

Несмотря на наличие небольших количеств красителей в мембране этих волокон, все же часто является необходимость в их удалении, так как они обуславливают неприятный внешний вид волокна и мешают дальнейшему исследованию клеточных препаратов. Особое значение имеет это обстоятельство

¹ E. Gottlieb, J. pr. [2] 28, 398 (1883).

² J. König, Untersuch. landwirtschaftlich u. gewerblich wichtiger Stoffe, 4 изд., стр. 249, (1911).

³ Ref. у Bowman'a, The structure of cottonfibre, London, стр. 244 (1909).

⁴ J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs., 2 изд., 2, стр. 251, Leipzig (1908).

⁵ Cp. H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe 2, 40 (1904), F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

⁶ Cp. C. Schwalbe, стр. 389.

ТАБЛИЦА 17

Содержание азота в различных клеточных материалах

Клеточный материал	% азота	Клеточный материал	% азота
Хвойные деревья		Плодовые кожицы	
1. Пихта (<i>Pinus abies</i>)	0,04 ¹	1. Яблочная кожица	0,69 ²
2. Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	0,05; ¹ 0,13 ²	2. Картофельная	2,20 ²
Листвен. деревья		Сено	
1. Береза (<i>Betula alba</i>)	0,10; ¹ 1,12 ²	1. Трава (молодая)	3,40 ²
2. Бук (<i>Fagus sylvatica</i>)	0,09; ¹ 0,47 ²	2. Трава (перед цветен.)	2,80 ²
3. Дуб (<i>Quercus pedunculata</i>)	0,09; ¹ 1,28 ²	3. Трава (в период цв.)	2,87 ²
4. Ясень (<i>Fraxinus excelsior</i>)	0,07 ¹	4. Клевер перед цветен.	4,55 ²
5. Граб (<i>Carpinus betulus</i>)	0,06 ¹	5. " во время цветен.	4,10 ²
6. Красный бук	0,93 ²	Солома	
7. Ива	0,98 ²	1. Ячменная	0,56 ⁵
8. Осина	0,98 ²	2. Овсяная	0,64 ⁵
Различн. одревесневш. раст. материалы		3. Ржаная	0,48 ⁵
1. Буковая кора	0,70 ²	4. Пшеничная	0,58; ² 0,48 ⁵
2. Еловая кора	0,63 ²	Прядильн. волокна	
3. Пробка	1,50 ⁴	1. Хлопок египетский	0,68 ⁶
4. Мякоть свеклы	2,14 ²	2. " американск.	0,53 ⁶
5. Ячменные отруби	2,03 ²	3. " ост-индийск.	0,53 ⁶
6. Ржаные	3,11 ²	4. " сорт I	0,67 ⁷
7. Пшеничные	3,01 ²	5. " " II	0,50 ⁷
8. Исландский мох	0,74 ²	6. "	0,24 ⁶
		7. Лен	0,34; ² 0,5 ²
		8. Пенька	0,30 ²
		9. Новозеландск. лен	0,23 ²

ство для технически важных волокон. Так как красители эти удаляются при экстракции только частично или совсем не удаляются из мембраны (по данным Визнера, краситель, находящийся в нанкинском хлопке, нерастворим в воде, спирте и эфире), то их разрушают действием окислителей (отбелка). Так как при этой операции может быть повреждено и само волокно, то само собой понятно, что наличие даже небольших количеств этих красителей является особенно интересным для исследований в области химии волокон.

Значительно большее количество красителей содержится в мембране некоторых сортов древесины. В отличие от наших деревьев, содержащих только небольшое количество красителей, в древесине некоторых экзотических мотыльковых из семейства *Caesalpinia* содержится такое значительное количество их, что деревья эти в течение долгих лет служили источником для получения технически важных красок. Хотя деревья эти и сильно окрашены после вылеживания, однако этого не наблюдается у свежесрубленных деревьев. Причиной этого является тот факт, что краситель как таковой не

¹ E. Gottlieb, J. pr. [2] 28, 391, 396 (1883); данные относятся к сухому дереву.

² J. König и E. Rump, *Chemie und Struktur*, стр. 44; данные относятся к продукту, не содержащему золы и влаги.

³ J. Chevallier, A. ch. [3], 10, 143 (1844); данные относятся к древесине, высушенной при 140° и содержащей кору.

⁴ Cross-Bevan, стр. 226.

⁵ F. Wolff, реф. у Schwalbe, стр. 391. Приведенные там данные для сырого белка разделены мною на 6,25.

⁶ F. Bowman, *The structure of cottonfibre*, стр. 147 (1908).

⁷ H. Müller, *Die Pflanzenfaser*, стр. 33. В данных ⁶ и ⁷ реферированных у Schwalbe, стр. 466, 467, не указано, относятся ли эти цифры к содержанию азота или протениновым веществам.

⁸ A. Orpel, *Die Baumwolle*, стр. 106, 123 (1902); Danner, Z. F. I., стр. 293 (1909); приведенные в этой статье цифры для протенинов разделены мною на 6,25.

⁹ C. Cross, E. Bevan и J. Briggs, *J. Ind.* 27, 260 (1908).

содержится в свежих деревьях, а образуется из неокрашенных соединений только при гидролитических и окислительных воздействиях.

Так, например, древесина, синего сандала, *Haematoxylum campechianum*, содержит в качестве пигментообразующего вещества глюкозид-гематоксилин, который после гидролитического отщепления сахаристых веществ и последующего окисления дает краситель гематейн, который и является красящим началом синего сандала.

Совершенно аналогично и красное дерево *Caesalpinia brasiliensis* содержит красящее вещество бразилеин,¹ который переходит при окислении в настоящий краситель бразилин. Красящие вещества дерева экстрагируются кипячением под давлением. Благодаря произведенным детальным работам мы имеем подробные сведения о строении этих красителей и знаем, что они также относятся к группе протравных красителей. Мы не можем останавливаться детально на этих работах, укажем только на подробную, хотя в настоящее время и несколько устаревшую, монографию Рупе о химии естественных красителей.² Мы также ограничимся уже сделанным нами указанием на наличие значительных количеств красителей в клеточных тканях.

В заключение необходимо указать, что и черная окраска черного дерева (*Diosporus ebenum*) обуславливается наличием красителей в мембране. Однако характер этих красителей до настоящего времени еще не выяснен. В более старых работах высказывались предположения, что эти красящие вещества представляют из себя гумифицированные массы, т. е. разновидность угля, и что эти вещества внедрены в мембрану. Чирч и Вилл³ нашли, что это темное вещество внедрилось в мембрану из светлого клеточного сока и должно рассматриваться, как краситель, очень устойчивый к действию различных реагентов.

3. Зола

Все растительные клеточные ткани содержат минеральные вещества, которые после сжигания остаются в виде золы. Количество золы в большинстве случаев является довольно значительным и достигает в некоторых случаях нескольких процентов. Наиболее важными составными частями золы являются: кальций, магний, калий, фосфорная и кремневая кислоты; на ряду с ними в меньших количествах содержатся железо, марганец и натрий, а иногда и алюминий.

Наибольший интерес представляет собой вопрос о характере связи минеральных веществ в мембране. Известные данные для решения этого вопроса дают результаты препаративного разделения клеточной стенки на ее компоненты. При этом количество минеральных веществ, содержащихся в различных препаратах, оказывается различным. Особенно богаты золой горячие водные вытяжки, которые содержат также и пектиновые кислоты. Согласно данным Фелленберга и Эрлиха, наиболее важными компонентами, содержащими золу в мембране, являются пектины. Из минеральных веществ в водной вытяжке содержатся: кальций, магний и калий; по видимому металлы эти находятся в мембране в виде солей пектиновых кислот.

Менее обоснованы взгляды на роль фосфорной и кремневой кислоты, которые содержатся в значительных количествах особенно в травянистых растениях. Считают, что фосфорная кислота связана с белками, содержащимися в мембране. Однако это предположение мало обосновано; во всяком случае, во многих древесинах фосфорная кислота находится в виде фосфорнокислого кальция.⁴ Предположение о нахождении кремневой кислоты в виде ее эфиров противоречит предположению о ее механическом внедрении. Хотя в последнее время вновь было высказано предположение о нахождении кремневой

¹ Соответствующий глюкозид еще неизвестен.

² F. Vieweg & Sohn, 1, 108 (1900) и 2, 173 (1909).

³ Tschirch и Will, Ar. 237, 319 (1899).

⁴ Szarek, 2, 410.

кислоты в мембране в виде эфира и, в частности, эфира углеводов,¹ но все же мнение это является ничем не доказанным; с большей достоверностью можно предположить, что кремневая кислота содержится в мембране, например, травянистых растений в виде солей кремневой кислоты, и еще чаще повидимому в виде SiO₂.²

Можно было бы предположить также, что минеральные вещества, содержащиеся в мембране в виде нейтральных солей, соединены с клеточной стенкой таким же образом, как это было доказано Грюном³ для некоторых угле-

ТАБЛИЦА 18

Содержание золы в различных клеточных материалах

Растительный материал	Процент золы	Растительный материал	Процент золы
Хвойные деревья		Сено	
1. Ель	0,22 ⁴ 0,37 ⁵	1. Трава (молодая)	7,45 ⁶
2. Сосна	0,21 ⁴	2. Трава (перед цветением)	8,19 ⁶
3. Ель <i>Pinus silvestris</i>	0,28 ⁵ 0,33 ⁶	3. Трава (во время цветения)	7,41 ⁶
Лиственные деревья		4. Клевер (перед цветением)	8,47 ⁶
1. Береза (<i>Betula alba</i>)	0,38; 0,29 ⁸	5. Клевер (во время цветения)	10,99 ⁶
2. Бук (<i>Fagus silvestris</i>)	0,57; 0,43 ⁴	Солома	
3. Дуб (<i>Quercus pedunculata</i>)	0,37 ⁵	1. Бамбук	5,13 ⁸
4. Ясень (<i>Fraxinus excelsior</i>)	0,57 ⁶	2. Бамбук <i>Phyllostachys bambusoides</i>	1,65—2,02 ⁹
5. Граб (<i>Carpinus betulus</i>)	0,50 ⁵	3. Эспарто	3,58 ¹⁰
Различные одревесневшие растительные материалы		4. Овсяная	5,0 ¹¹
1. Буковая кора	8,84 ⁶	5. Мансовая	4,0 ¹¹
2. Еловая кора	5,77 ⁶	6. Пшеничная	5,82 ⁶
3. Пробка	4,12 ⁷	7. Озимой пшеницы	5,5 ¹¹
4. Сердцевина свеклы	1,67 ⁶	8. Ячменная—озимая	5,5 ¹¹
5. Ячменные отруби	4,38 ⁶	9. Ячменная—яровая	7,0 ¹¹
6. Ржаные отруби	5,27 ⁶	10. Ржаная—озимая	3,2 ¹¹
7. Пшеничные отруби	5,82 ⁶	Прядильные волокна	
8. Исландский мох	1,21 ⁶	1. Хлопок американский	0,12; 1,80 ¹
Кожича плодов		2. Хлопок египетский	0,25 ¹²
1. Яблочная кожица	2,69 ⁶	3. Хлопок индийский (сурат)	0,22—6 ¹² 6
2. Картофельная кожица	9,03 ⁶	4. Лен	1,0 ¹³ 0,86
		5. Конопля	0,82 ¹³ 0,59
		6. Новозеландский лен	0,61 ¹³ 0,94
		7. Джут	0,68 ¹⁴
		8. Рами	0,25 ¹²
		9. Рами (сорт „ <i>Chinagrass</i> “)	2,87 ¹⁵
		10. Рами (сорт „ <i>Rhea</i> “)	5,65 ¹⁵

¹ A. R. Ling и D. R. Nangi, Soc. 123, 2666 (1923); H. Pringsheim и W. Kusenak, H. 137, 265 (1924); K. Hess, Z. Angw. 37, 1002 (1924).

² W. Schmeil, Zellstoff u. Papier 1, 153 (1921).

³ A. Grün и сотрудники, B. 41, 3465 (1908); 43, 1051 (1910).

⁴ P. Klason, G. v. Heidenstam и E. Norlin, Z. Angw. 23, 1252 (1910).

⁵ E. Gottlieb, J. pr. [2] 28, 385 (1883).

⁶ J. König и E. Rump, Chemik und Struktur usw. стр. 44. Данные относятся к воздушно-сухому веществу.

⁷ G. Zemplén, H. 85, 173 (1913).

⁸ H. Müller, Die Pflanzenfaser, стр. 113.

⁹ K. Azami и S. Sengoku, Journ. Cellulose Inst. 1 (1925), реф. Cell. 7, 68 (1926).

¹⁰ H. Müller, l. c., стр. 104.

¹¹ E. Wolff, Landwirtschaftlicher Kalender (1869).

¹² F. Bowman, The structure of cottonfibre, стр. 147, 250 (1908), реф. у Schwalbe, стр. 463, 466; о содержании золы в различных сортах хлопка см. H. Müller, Die Pflanzenfaser, стр. 33; A. Orpel, Die Baumwolle, стр. 106, 123 (1902).

¹³ H. Müller, l. c. стр. 38.

¹⁴ M. Müller, l. c. стр. 59.

¹⁵ H. Müller, l. c. стр. 51.

водов, а Пфейффером¹ для аминокислот и полипептидов. Однако и для этого предположения не имеется никаких экспериментальных доказательств.

По вопросу о содержании золы и о составе золы в растениях существует обширная литература.² В приведенной таблице (18) указаны некоторые данные о содержании золы в наиболее важных тканях и волокнах.

Из этой сводки видно, что различные древесины содержат сравнительно небольшое количество золы. Наибольшее количество золы содержится в травянистых растениях (ср. сорта соломы и сена, приведенные в таблице), что обуславливается высоким содержанием кремневой кислоты. Но и другие растительные материалы, как, например, древесная кора, кожица плодов и даже некоторые сорта хлопка содержат заметное количество золы.

В таблице 19 приведены результаты определения состава золы различных мембран.³ Относительно содержания и состава золы можно сказать то же, что уже было сказано по отношению к второстепенным составным частям растительной мембраны; состав золы изменяется в зависимости не только от рода растения, но для одного и того же растения он зависит от места и климатических условий произрастания.

ТАБЛИЦА 19

Состав золы различных клеточных материалов

Растительный материал	Общее содержание золы в %	С о с т а в з о л ы							
		CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅
Хлопок американский, сорт I ⁴ . . .	0,93	7,52	2,15				30,1		5,3
Хлопок американский, сорт II ⁴ . . .	1,80	26,7	9,44				47,2		10,07
Солома									
Ячменная ⁵	6,1							60,6	
Овсяная ⁵	4,1							39,0	
Ржаная ⁵	3,7							43,2	
Пшеничная ⁶	4,5							60,0	

В кратком обзоре трудно привести результаты анализа древесной золы (см. таблицу 20), так как необходимо учесть зависимость состава золы от различных условий. Если среднее содержание золы вышеприведенных растительных материалов относится к отдельным частям растений, которые достаточно охарактеризованы, то сравнение результата определения золы в деревьях имеет смысл лишь в том случае, если исследуемая древесина точно определена. Содержание золы в значительной степени зависит от анатомического места дерева, из которого была взята проба древесины: сердцевина, заболонь, ствол, верхушка и ветви дерева дают различные количества золы, отличающиеся также и по своему составу. Состав золы изменяется также неравномерно, в зависимости от возраста дерева и от времени года, в которое дерево было срублено.

¹ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2 изд., стр. 136.

² Детальную сводку литературы см. у Czapek'a, стр. 327.

³ Методику проведения определений см. стр. 166.

⁴ Суровый хлопок, тщательно очищенный от песка и земли. В таблице приведены сорта хлопка с большим и малым содержанием золы, взятые из большого количества препаратов, анализированных Боуманом, The structure of cottonfibre, стр. 252; ср. также R. Faragher и M. Probert, T. Just. 17, 46 (1926).

⁵ Dietz, Habilitationsschrift, Dresden (1905); реф. у Schwalbe, стр. 387.

ТАБЛИЦА 20
Состав золы различных древесин

Вид дерева	Общее со- держание	С о с т а в з о л ы							
		CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅
Хвойные деревья									
1. Ель (<i>Picea excelsa</i>)	0,22 ¹	24,3—32,7; ² 29,4; ³ 47,8; ⁴ 31,4—39,8; ⁷ 26—59 ⁷ 10,2 ³ —13,5 ⁷	6,41 ⁵	~1	22,5 ⁶	1,67	Прибли- тельно 12,3 До 44,6	36,2	1,3 7,55—11,6 5,05 (ствол) 7,22 (вер- хушка) 11,1 (ветвь) ~2,37 ³
2. Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)			6,53 ⁵	~0,8	> 40 ⁶			~3,39 ⁶	До 22;
Лиственные деревья									
1. Ясень (<i>Fraxinus excelsior</i>)		~7,97; ⁶ 62,1 ³	~1,97 ⁶	~1,08	0,13	~0,56 ⁸	~7,5 ⁸	До 11,5	До 22;
2. Ореховое дерево (<i>Juglans nigra</i>)						б. ч. только ¹ / ₂ —2 ⁰ / ₁₀	До 39	До 11,5	5,88 (ядро) 14,3 (заболонь)
3. Дуб (<i>Quercus pedunculata</i>)		76,3 ³ 23,8—36,9 ⁴ 60,3; ³	~6,7 2,4—13,4 ⁹ 19,8	~1,52	> 3 ¹⁰		39	До 10,0	4,54 (ядро) 13,2 (заболонь) 16,6 (ядро) 11,0 (заболонь)
4. Бук (<i>Fagus sylvatica</i>)		27,5—28,4 ⁴ 49,8 (ядро) 41,1 (заболонь) 66,5 ³	~19,5 ⁹ ~1,15	~1,62			До 38	До 10,0	
5. Береза (<i>Betula alba</i>)				~1,34	10—18,4 ¹¹		20,8 (заболонь) 10,1 (ядро)		
6. Осина (<i>Populus tremula, Aspe</i>)									15,
7. Тополь (<i>Populus alba</i>)									

¹ J. Schroeder, Tharandter, Forstliche Jahrbücher 24, 177 (8174); Forstchemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen, I (1878).

² В зависимости от времени года, ср. Czarek, стр. 407.

³ По сводке Emil Wolff (Hohenstein). Aschenanalysen von land- und forstwirtschaftl. Produkten. I (1871), II (1880), Berlin; реф. у Czarek, 2, 405—407.

⁴ В зависимости от возраста, ср. Czarek, 2, 407.

⁵ C. Coupler, Just, I, 161 (1886); R. Hornberger, 29, 281 (1883).

⁶ J. Schroeder, Tharandter Forstliche Jahrbücher 24, 257 (1874).

⁷ В зависимости от расположения древесины в дереве, ср. Czarek, 2, 407.

⁸ E. Ramann и B. Gossner, Landwirtschaftliche Versuchsstation 76, 117 (1911).

⁹ В зависимости от возраста.

¹⁰ R. Weber, Forstliche Blätter A. 257 (1876).

¹¹ J. Schroeder, Forstchemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen I (1876).

Г. ЦЕЛЛЮЛОЗА

I. Методы выделения и получения в чистом виде

Для исследования целлюлозы существеннейшее значение имеет ее отделение от всех примесей, сопутствующих ей в растительных материалах. То внимание, которое уже с давних пор уделялось этой задаче, вполне соответствует общепризнанному при исследовании природных продуктов факту, что успех исследования строения зависит в первую очередь от химической однородности данного объекта. Поэтому получение целлюлозы в чистом виде является тем основным вопросом, которому и в настоящее время посвящаются многочисленные работы, несмотря на то, что прошло уже около 100 лет со времени выделения первых препаратов целлюлозы из клеточной стенки.

В последнее время, в связи с введением в практику новых точных оптических методов исследования рентгеновскими лучами, снова встал вопрос о том, является ли вообще целлюлоза химически однородным веществом.¹ Эта неопределенность, естественно, усложняет и вопрос о получении целлюлозы в чистом виде. Однако мы не будем останавливаться на предположении, что целлюлоза представляет собой смесь нескольких химических соединений, так как с одной стороны на основании химических исследований, это предположение является мало вероятным, а с другой стороны даже и в том случае, если сомнения в однородности целлюлозы и подтверждаются, то все же целлюлоза настолько отличается морфологически, химически и физически от других компонентов клеточных стенок, что мы можем вполне отвлечься от предположения о химически смешанной природе целлюлозы при описании методов, предложенных для ее выделения и очистки.

Критерием для суждения об успешности отделения целлюлозы от ее спутников служит определение степени чистоты целлюлозы. Это определение связано с значительными трудностями. Чистоту препарата определяют обычно по его физическим свойствам, как напр., по точке плавления, удельному вращению, форме кристаллов и т. д. Все это неприменимо к целлюлозе, так как она не имеет точки плавления и не растворяется в обычных растворителях. Поэтому для определения степени чистоты целлюлозных препаратов ограничиваются качественной и количественной пробой на присутствие примесей, которые связаны с целлюлозой в клеточной стенке. Этот косвенный метод определения чистоты целлюлозы имеет только ограниченное значение, так как обычные способы определения являются спорными и имеют в большинстве случаев только сравнительный характер.

Трудность определения абсолютной чистоты целлюлозы особенно ярко выразилась в усилиях американских химиков,² стремившихся по инициативе Швальбе³ выработать образцовый метод очистки и определения хлопковой целлюлозы, для того чтобы при всех научных исследованиях можно было бы применять нормальные препараты целлюлозы (так называемую стандартную целлюлозу). Условия очистки были выбраны таким образом, чтобы свойства целлюлозы, определенные по сравнительным методам, являлись бы наиболее благоприятными. Хотя и следует приветствовать это стремление, но все же необходимо отметить, что оно дает только известное облегчение в отношении сравнения результатов различных исследователей, но что затруднения в отношении точного определения целлюлозы при этом не преодолеваются.

При оценке подобных стандартных методов необходимо учитывать два основных, наиболее важных свойства целлюлозы. Препараты целлюлозы, особенно природные волокна, реагируют при химических изменениях почти независимо от их внешней формы и от формы мицелл, из которых они построены, но с другой стороны, согласно последним исследованиям, они растворяются вначале с сохранением приблизительной величины этих мицелл. Таким

¹ R. Herzog, 12, 955 (1924); ср. также P. Klason, P. F., 22, 373 (1924); Sv. Arrhenius, Z. El. Ch. 30, 375 (1924).

² Ind. Eng. 15, 748—756 (1923); C. IV, 958 (1923); стенограмму заседания комиссии см. Faserstoff und Spinnpflanzen, 6, 1 (1924).

³ C. Schwalbe, F. Z., 24, 433 (1913); ср. также Schwalbe, P. F. 24, 770 (1926).

образом, свойства целлюлозных препаратов зависят от величины и формы этих мицелл. Так как целлюлоза по своей внешней форме и по форме мицелл зависит от естественных условий произрастания в том смысле, что например, не существует двух волокон, которые были бы вполне идентичными в отношении формы целлюлозы, находящейся в них, то является невозможным получение вполне стандартной целлюлозы с одинаковыми свойствами, зависящими от мицеллярной структуры целлюлозы. Поэтому при стандартизации целлюлозы можно получить продукт только с приблизительно одинаковыми свойствами и можно сравнивать только те свойства целлюлозы, которые не зависят от ее мицеллярной структуры.

Точное определение приложимо, по нашему мнению, только к химически чистому веществу. Поэтому необходимо иметь методы для характеристики целлюлозы и выявления находящихся в ней примесей.

Для этой цели наиболее приемлемыми являются новые методы, которые были выработаны в последние годы для характеристики целлюлозных препаратов и которые основываются на определении специфических физических или физико-химических констант целлюлозы (ср. стр. 174). В последующем изложении мы рассмотрим вначале методы, предложенные для отделения и получения целлюлозы в чистом виде, а затем методы, применяемые для определения степени чистоты целлюлозы и для дальнейшей характеристики целлюлозных препаратов.

Методы, применяемые для выделения и получения целлюлозы в чистом виде, зависят от происхождения целлюлозы. По своему происхождению целлюлоза может быть разделена на 3 принципиально различных группы: 1) семенные волокна хлопка и других растений; 2) утолщенные клеточные стенки волокон лубяных тканей; 3) наиболее широко распространенные древесные ткани. В зависимости от этих условий изменяются количественно и качественно примеси целлюлозы, удаляемые при ее выделении. Сравнительно чистая целлюлоза (содержание целлюлозы свыше 90%) находится в хлопковых волокнах и в аналогичных клеточных мембранах. Поэтому получение чистой целлюлозы из хлопкового волокна сравнительно просто.

Необходимо принять во внимание, что получить совершенно чистую целлюлозу можно только путем переосаждения. Как уже было указано в главе о морфологии целлюлозных волокон, в каналах волокна содержатся примеси, как например белковые вещества и др. Так как внутреннее пространство волокна замкнуто, то едва ли можно рассчитывать на удаление этих веществ путем экстракции. Однако в большинстве случаев подобная экстракционная очистка волокна является практически вполне достаточной. Все же мы хотим подчеркнуть это обстоятельство и отметить, что обычные методы очистки дают, строго говоря, только очищенное волокно, а не химически чистую целлюлозу. Значительно трудней получить чистую целлюлозу из лубяных волокон—из льна, конопли, рами, джута и т. д. и выделить целлюлозу из тесных смесей ее с различными веществами в древесине.

Так как мы не можем детально останавливаться на методах выделения целлюлозы из различных растительных тканей, то мы ограничимся лишь кратким описанием способов выделения наиболее важных целлюлозных препаратов, применяемых при научных исследованиях целлюлозы, в общем же отсылаем читателя к специальной литературе, касающейся этого технически важного вопроса.¹

В качестве характерных методов выделения мы рассмотрим способы получения чистой целлюлозы из хлопка, льна, рами и из древесной целлюлозы. Получение целлюлозы из рами представляет интерес еще и потому, что она применялась в последние годы при проведении многих важных научных работ по исследованию целлюлозы.

¹ J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, III, 1—392, 3 изд., (1921); P. Heermann, Technologie d. Textilveredlung, 2 изд. (1926); R. Herzog, Technologie d. Textilfasern. (1927).

1. Получение и очистка хлопковых волокон

Исходным материалом служат спелые плоды различных видов *Gossypium*. Эти плоды представляют собой овальные, а часто и грушеобразные коробочки, которые сверху растрескались; из них выпирают наружу плотные массы семянных волосков—хлопка. Эти волоски выросли на поверхности семян, которые более или менее прочно соединены с семянной коробочкой. После съема хлопка семена отделяются от коробочек вручную или механически, при помощи особого эксгаустера, затем волоски снимаются с семян; эта операция производится также механически, при помощи так называемых джинов.

Как уже было отмечено в главе о морфологии (стр. 15), длина волосков значительно изменяется в зависимости от разновидности хлопкового растения. Однако хлопковые волоски одной и той же коробочки также значительно отличаются друг от друга.¹ На ряду с этими волокнами, имеющими большое техническое значение в текстильной промышленности (обычный хлопок), на кожуре семян имеются и очень короткие волокна, которые покрывают ее подобно войлоку и которые названы Визнером „Grundwolle“. Визнер отличает от „Grundwolle“ так называемые „Barthaare“, которые расположены на заостренной части семени и точно также имеют очень короткие волокна.

Согласно детальным исследованиям Герцога² длинноволокнистый и коротковолокнистый хлопок морфологически и в отношении обычных химических реакций являются вполне идентичными (за исключением длины волокон и их окраски), а „Barthaare“ существенно отличаются от этих волокон морфологически и в отношении количества примесей.

Джинами отделяются главным образом длинные волокна. Короткие волокна трудней отделяются от семян и при их отделении они часто загрязняются осколками коробочек, благодаря чему получается менее чистый продукт.

Эти три вида волокон имеются почти во всех разновидностях хлопчатника; но в *Gossypium barbadense* отсутствует коротковолокнистый хлопок. Эта разновидность дает превосходный хлопок, отличающийся длиной и высоким качеством волокна, так называемый си-айланд, который стараются культивировать во всех странах, производящих хлопок. Благодаря отсутствию коротких волокон этот сорт также особенно приемлем и для проведения научных исследований.³

На ряду с нормальными волокнами в коробочках почти всегда имеются волокна, которые по своему морфологическому строению и особенно по способности к окрашиванию значительно отличаются от нормальных волокон и поэтому затрудняют последующую переработку хлопка. Эти волокна называются „мертвыми волокнами“. Мертвые волокна были детально исследованы Герцогом⁴ под микроскопом. Эти волокна при очень большой толщине имеют очень тонкую клеточную оболочку, слабо развитую кутикулу и в каналах волокна находятся только следы высушенных белков. Мертвые волокна не обладают извитой формой, как нормальные волокна, а представляют собой более или менее гладкие вытянутые трубки с полосами, расположенными под углом 45° по отношению к оси волокна.⁵ Благодаря очень небольшой толщине стенок они обладают слабым, но все же отчетливо заметным двойным лучепреломлением. Волокна имеют хилый вид; согласно данным Райсека⁶ они задержаны в своем нормальном развитии и выродились. По данным Герцога, они приближаются по своим свойствам к незрелым волокнам, но существенно

¹ J. Wiesner, III, 112.

² A. Herzog, Ch. Z. 38, 1098 (1914).

³ В результате уничтожения плантаций хлопка Sea-Island червями, производство его в последние годы настолько уменьшилось, что к торговым маркам этого сорта хлопка надо относиться недоверием.

⁴ A. Herzog, Ch. Z. 38, 1089 (1914).

⁵ T. Hanousek, Lehrbuch der technischen Mikroskopie, стр. 58 (1901).

⁶ S. Reissek, Die Fasergewebe des Leines, des Hanfes, der Nessel und der Baumwolle, т. IV 41 (1852); ср. также J. Wiesner, III, 121.

отличаются от них. В недозревших волокнах отсутствует слоистость клеточных стенок, в каналах имеются большие количества остатков протоплазмы, волокна нормальной ширины. Благодаря большой ломкости мертвых волокон, сорта хлопка, содержащие большие количества этих волокон, дают большие потери при прядении, а при окраске пряжи и тканей из такого хлопка получаются большие затруднения в виду их плохой окрашиваемости. По данным Ганаузека в си-айланд содержится очень небольшое количество мертвых волокон, что делает особенно ценным этот сорт хлопка и в этом отношении.

Волокна, отделенные от коробочек, представляют так называемый суровый хлопок, который должен быть подвергнут химической обработке для получения чистого волокна. Как уже было указано в главе IV, для очистки хлопка необходимо удалить жиры, воск, азотистые вещества (белки?), красители и золу. Для этой цели применяются операции экстракции и отбели, которые необходимо выполнять возможно более осторожно. В последующем изложении мы детально рассмотрим метод очистки хлопка, предложенный Целлюлозным отделением Американского химического общества.¹

Исходный материал очень нежный и коротковолокнистый суровый хлопок (Wanamakers Cleveland, произрастающий на образцовой ферме St. Matthews). Видимые загрязнения (осколки коробочек) удаляются от руки.

Удаление жиров и воска.² 100 г сурового хлопка кипятят в течение 4-х часов с 3 л раствора смоляного мыла, содержащего в литре 10 г едкого натра и 5 г канифоли лучшего качества (по возможности малозольной). Во избежание местного перегрева хлопка при соприкосновении со стенками сосуда и для устранения доступа к хлопку атмосферного воздуха хлопок закладывается в никкелевую проволочную корзинку, которая подвешивается при помощи цепи, проходящей через отверстие в никкелевой крышке сосуда (стакана), внутри аппарата, в котором производится варка. Никкелевая корзина с хлопком вводится в кипящий раствор и во время экстракции двигается вверх и вниз, с помощью привода, соединенного с цепью, при чем хлопок всегда остается покрытым раствором.

Применение смоляных мыл для удаления жиров и восков оказалось более целесообразным, чем обработка свободными щелочами. При этой обработке волокно становится очень мягким³ (для всех операций необходимо конечно применять исключительно дистиллированную воду).

По окончании 4-часовой отварки коричневый щелочной раствор сливается и хлопок промывается горячей водой до почти полного исчезновения щелочной реакции. Для полного удаления смол хлопок вторично кипятят в течение 15 минут с 3 л раствора едкого натра (в литре 5 г едкого натра), затем снова промывают горячей дистиллированной водой и еще раз обрабатывают в течение 10 минут тремя литрами 0,1% раствора едкого натра. Во избежание поверхностных изменений волокна при охлаждении, хлопок выбрасывают из проволочной корзины в большое количество холодной воды; после охлаждения до 18—20° воду сливают и дают ей стечь с хлопка.

Отбели. Для отбели хлопка применяются свежеприготовленные растворы гипохлорита натрия. Эти растворы получают пропусканием чистого электролитического хлора в раствор едкого натра, содержащего в 8 л дистиллированной воды—480 г чистого едкого натра.⁴ Пропускание хлора производится до нейтральной реакции (проба на фенолфталеин).

¹ Ind. Eng. 15, 748 (1923); С. IV, 958 (1923); ср. также Correy и Gray, Ind. Eng. 16, 853, 1130 (1924); С. II, 2713 (1924); С. I, 1255 (1925). В этой работе приведены некоторые изменения процесса: предложена непрерывная смена щелочной отварочной жидкости во время бучения, и для полного удаления золы—последующая обработка уксусной кислотой.

² Tamin, Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 12, 313 (1908); Robinoff, Diss. Darmstadt, стр. 20 (1912); Bay, Diss Giessen (1913); Schwalbe-Sieber, стр. 217; Schwalbe, стр. 602.

³ Причины (физические или химические) обуславливающие мягкость волокна до настоящего времени еще не выяснены.

⁴ При рассеянном дневном свете.

Отжатый хлопок вносится в 3 л раствора гипохлорита натрия и раствор разбавляется до содержания активного хлора в 0,1%. После стояния на рассеянном свете при 20° С в течение 1 часа хлопок вынимается и промывается в течение 30 минут на бюхнеровской воронке дистиллированной водой. Для удаления последних следов хлора, перед концом промывки прибавляют по капле насыщенный раствор бисульфита натрия до тех пор, пока иодо-крахмальная бумажка не перестанет окрашиваться. После промывки дистиллированной водой хлопок завертывается в льняную ткань, обернутую фильтровальной бумагой, избыток влаги отжимается от руки и хлопок окончательно высушивается путем вылеживания в течение нескольких дней на воздухе.

Очищенный таким способом хлопок содержит только следы жиров, которыми можно пренебречь, но при необходимости их можно удалить экстрагированием смесью спирта и бензола.

Многочисленные пробы хлопка были исследованы после подобной обработки, при чем были получены удовлетворительные результаты. (Исследования производили по методам, детально описанным на стр. 165). Мы приводим наиболее характерные результаты анализов¹ для некоторых наиболее известных сортов хлопка. Данные в скобках соответствуют содержанию примесей до очистки.

ТАБЛИЦА 21

Данные анализов различных сортов хлопка

Сорт хлопка	Sea-Island	Wanamakers Cleveland ²	Lone Star ³	Acala ⁴
Азот	—	—	—	—
Жиры	Следы (4,25 — 5,00%)	Следы (4,00 — 4,1%)	Следы (4,00 — 4,13%)	Следы (4,21 — 4,32%)
Зола	0,05 — 0,09% (1,11 — 1,34%)	0,08 — 0,15% (1,00 — 1,10%)	0,08 — 0,14% (1,11 — 1,27%)	0,07 — 0,24% (1,00 — 1,72%)
Исправленное медное число	0,26 — 0,32	0,26 — 0,32	0,27 — 0,34	0,31 — 0,50

Влажность составляет 6—8%; данные анализов относятся к сухому веществу (высушенному при 105° до постоянного веса).

При научных исследованиях часто применяют гигроскопическую вату, фильтровальную бумагу и линтер. Вата и фильтровальная бумага непригодны для точных исследований. Оба эти продукта содержат значительные количества продуктов гидролиза: вата — вследствие сильной отбелики, а фильтровальная бумага — благодаря выщелачиванию золы соляной и фтористоводородной кислотами. При подобной обработке значительно повышается набухаемость препаратов и их реакционная способность, например, скорость этерификации, ацетолиза и т. д. Однако для некоторых научных исследований эти препараты являются мало пригодными, благодаря значительному повреждению волокон. При применении гигроскопической ваты необходимо еще приврать во внимание, что она пропитывается обычно стеариновой кислотой для получения хрустящего грифа. Линтер, представляющий собой коротковолокнистый хлопок, получающийся в качестве отброса при чесании хлопка, является после

¹ О дальнейших способах характеристики хлопковых препаратов см. стр. 165.

² Нежные, короткие волокна с селекционной формы St. Matthews, S. C.

³ Тексасский сорт, длинные волокна (26,9 — 27,2 мм).

⁴ Мексиканский нежный длиноволокнистый (30 мм) сорт. Для химической обработки хлопка (получения эфиров) длиноволокнистые сорта являются менее пригодными, чем коротковолокнистые. Длинноволокнистые сорта хлопка перед химической обработкой целесообразно подвергнуть еще нагреванию в автоклавах с 2—3%-ным NaOH и 0,2—0,3%-ным Na₂CO₃ в течение 10—15 часов при 2½ атмосферах давления.

соответствующей очистки вполне подходящим материалом для научных исследований. Благодаря большой реакционной способности, линтер часто применяется в технике в качестве исходного материала для получения ряда продуктов (производство ацетатного шелка, целлоновых лаков и т. д.). Для научных исследований может быть с успехом применен также хлопок в виде так называемой кардной ленты (с чесальных машин).

При расчесывании на кардах в начале образуется руно, в котором волокна хлопка расположены приблизительно параллельно. Руно разделяется при помощи ремешков на отдельные ленты, при скручивании которых на прядильной машине образуется нить.

Таким образом, кардная лента состоит из длиноволокнистого хлопка, который иногда реагирует несколько трудней, чем линтер.

2. Получение и очистка лубяных волокон

Если хлопковое волокно после механического отделения от коробочек и легко проводимых операций очистки экстракцией представляет собой почти химически чистую целлюлозу, то получение чистой целлюлозы из лубяных волокон значительно более затруднительно. Оно основывается на выработанных столетней практикой способах, которыми пользовались при подготовке старейших культурных текстильных волокон (льна, пеньки и др.).

Вначале необходимо удалить лубяные вещества, расположенные между корой и камбием.

а) Лен

При обработке льна (*Linum usitatissimum*) применяется только главный стебель, который, после „выдергивания“ льна из земли, очищается от боковых ветвей и плодов (главный корень остается со стеблем). Этот процесс производится протаскиванием льна через железный гребень (в домашнем быту) или с помощью вальцов (в промышленном масштабе). Полученная таким образом льняная солома подвергается для отделения луба от древесины процессу т. н. мочки. При этом процессе происходит разрыхление слоя, расположенного вокруг лубяного волокна (средней пластинки). Согласно исследованиям Коляба¹ мочка состоит в основном в процессе брожения пектиновых веществ, которое происходит, согласно данным Визнера, Бьеринка и др., при действии бактерий и грибов.² Пектин является связывающим веществом для отдельных клеточек лубяных волокон, которые после разрушения пектина становятся рыхлыми и подвижными по отношению друг к другу.

Мочка льна выполняется по различным способам:³ путем выстилания на лугу под действием атмосферных условий, так называемая росовая мочка. Эта операция длится, в зависимости от погоды, от 3-х до 8-ми недель. Мочка производится также путем замачивания в медленно текущей воде, так называемая мочка в мочилах, продолжительность ее от 2-х до 3-х недель. При применении теплой (27—37°) воды — продолжительность операции сокращается до 60—70 часов, это так называемая мочка в теплой воде и т. д. На ряду с биологическими методами мочка производится также и химическим путем, так например действием разбавленной серной кислоты⁴ (0,5% в течение 3—4-х часов при 90°), что объясняется легкой гидролизуемостью пектинов. После мочки лубяные вещества отделяются от древесины стебля путем механической обработки — колочением, мятьем, трепанием и чесанием. Колочение состоит в механической обработке льняной соломы путем битья, и имеет своей целью разрушить ломкие части соломы и отделить лубяные волокна от

¹ J. Kolb, С. г. 66, 1024 (1868); Bl. M. 38, 907 (1868); S. Winogradski, С. г. 121, 742 (1895).

² Более детальные данные см. J. Behrens в Handbuch der techn. Mykologie, 2 изд., III, 269—286

³ Более детальные данные см. J. Wiesner, III, 164; G. Schwalbe, стр. 557.

⁴ Метод Baur'a, D. R. P. 68 807, 80 023; cp. E. Pfuhl, Weitere Fortschritte in der Flachsgewinnung, Riga, стр. 27 (1915).

соседних тканей. Ломка облегчает удаление хрупких веществ при последующем трепании, при чем одновременно удаляются и короткие волокна льна. При чесании лен расчесывается, т. е. длинные волокна располагаются параллельно, а короткие (очески) вычесываются.

Полученные таким образом льняные волокна не являются еще чистой целлюлозой. В зависимости от того, насколько удалены примеси при операции мочки, получается большее или меньшее содержание целлюлозы в льняном волокне; по Мюллеру оно = 82,6%,¹ по Тасселю 65—70%,² по Герцогу³ 85% и по Ходжесу⁴ 88—89% (при мочке в теплой воде).

Примеси льняного волокна состоят из жиров и воска (которые обуславливают блеск, гибкость и гриф волокна),⁵ пектиновых веществ,⁶ белков⁷ небольших количеств красителя, золы и т. д.⁸ Если мочка прошла неполно, то в льне содержатся и одревесневшие части.⁹

Для получения чистого льняного волокна, представляющего собой почти химически чистую целлюлозу, необходимо подвергнуть обработке теплыми разбавленными растворами щелочей и последующей отбелке. Щелочи растворяют пектин, при хлорной отбелке разрушаются красители и лигнин, которые затем растворяются в разбавленных растворах щелочей. При получении чистой целлюлозы в лабораторных условиях необходимо производить удаление не целлюлозных примесей возможно более полно. Кросс и Бивен¹⁰ рекомендуют сначала экстрагировать льняное волокно в аппарате Сокслета веществами, растворяющими жиры, например, смесью спирта и эфира, затем кипятить один час с 2%-ным раствором едкого натра, промыть и отбелить 0,5%-ным раствором гипохлорита натрия, обработать разбавленной серной кислотой и промыть водой. Вместо отбелки раствором гипохлорита авторы рекомендуют применять также погружение на несколько часов в бромную воду и последующее кипячение с раствором соды. Обработку надо повторять до тех пор, пока волокно не станет совершенно белым.

На практике¹¹ работают несколько иначе, так как при условии энергичной однократной обработки крепость волокна значительно понижается. Поэтому товар в виде пряжи или ткани подвергают многократному процессу очистки при более мягких условиях, пока не получится нужная степень чистоты волокна. В качестве щелочи применяют, преимущественно, соду, а в качестве белящего реагента — разбавленные растворы гипохлорита натрия.¹² В виду большого содержания примесей, суровое льняное волокно значительно теряет в весе при отбелке, при полной отбелке до 20% (при хорошо проведенной мочке, иначе потери в весе значительно повышаются).

Препараты, полученные при подобной обработке, представляют собой почти чистую целлюлозу,¹³ которая, согласно данным Кросса и Бивена,¹⁴ отли-

¹ H. Müller, Die Pflanzenfaser, стр. 38.

² Tassel, Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 4, 127 (1900); реф. C. Schwalbe стр. 477 (1911).

³ A. Herzog, Die Flachfaser in mikroskop. und chem. Beziehung, стр. 21 (1896).

⁴ Hodges, реф. у Wiesnera, т. III, стр. 169 (1921).

⁵ Cross-Bevan, стр. 232 (1918); Kolb, Bl. M., 38, 37 (1868); H. Müller, Pflanzenfaser, стр. 38; J. Wiesner, III, 175 (1921); Heffter, Technologie der Fette und Oelle, II, 850 (1908); Hoffmeister, B. 36, 1047 (1903).

⁶ J. Kolb, Bl. M. 38 (1869).

⁷ Cp. C. Cross, E. Bevan и J. Briggs, J. Ind., 27, 260 (1908).

⁸ О химических свойствах см. Herzog, Die Flachfaser usw., стр. 16.

⁹ A. Herzog, Ch. Z. 20, 461 (1896).

¹⁰ Cross-Bevan, стр. 218, 244 (1918).

¹¹ Tassel, Revue générale Matières colorantes, Teinture etc. 4, 123 (1900).

¹² Kolb, Bl. M. 38, 907 (1868); ср. также F. Schneider, Bleicherei, Wäscherei und Karbonisation, стр. 212 (1905). О хлорной отбелке льна см. C. Cross и E. Bevan, J. Ind. 27, 260 (1908); J. Heinke, Ch. Z. 31, 974 (1907); ср. также опыт по отбелке льна у Schwalbe, стр. 558 (1911).

¹³ Tassel, Revue générale Matières colorantes, Teinture etc. 4, 121 (1900); C. Cross, E. Bevan и J. Briggs, J. Ind. 27, 260 (1908).

¹⁴ Cross-Bevan, стр. 219 (1918); ср. также Schwalbe, стр. 581.

чается от чистой хлопковой целлюлозы только большей способностью к гидролизу. Новые методы определения целлюлозы пока еще не были применены для чистого льняного волокна.

б) Рами

В последнее время волокна рами получили большое значение. Примененные в Германии, вначале главным образом для колпачков Ауэра (при этом получался особенно красивый белый свет), они получили в настоящее время широкое применение при фабрикации швейных ниток всех сортов, вязальных ниток, для выработки декоративных тканей (плюш), столовых тканей и т. д. и даже для получения бумаги для денежных знаков. Целлюлоза рами весьма пригодна для научных исследований в виду ее химической чистоты (вопреки прежним воззрениям¹ она оказалась идентичной с целлюлозой хлопка, ср. стр. 202), а также в виду параллельного расположения кристаллитов в волокне, что имеет особенно большое значение при исследовании целлюлозы при помощи лучей Рентгена (см. статью Каца в конце книги). Рами принадлежит, так же как и лен, к лубяным тканям различных восточно-азиатских сортов крапивы из семейства *Boehmeria* (*Boehmeria nivea*, forma *chinensis* с белой нижней стороной листьев, эта разновидность дает лучшие волокна, которые находят почти исключительное применение для европейских товаров, и *Boehmeria nivea*, forma *indica* с зеленой нижней стороной листьев). Главным производителем рами является Китай, и в частности восточные отроги тибетских плоскогорий, в особенности верховье реки Ян-Цзы-Цзян.

Отделение луба производится от руки. После снятия листьев китайцы делают надрез на нижнем конце стебля и снимают кору совместно с лубом снизу вверх с одревесневшей части стебля. Этот материал собирается, экспортируется и перерабатывается только на европейских фабриках.

Отделение лубяных волокон от остальной ткани (котонизация) производится так же, как у льна, механическим колочением, растворением пектинов, склеивающих лубяные волокна, путем брожения или гидролиза, кипячением со щелочами и отбелкой. Об отдельных деталях проведения этого процесса известно очень мало.² Полученные подобным образом волокна обрабатываются жировой эмульсией.³ Котонизированные волокна, получаемые в Германии Акц. Обществом по переработке рами в Эммендингене, являются, согласно нашим исследованиям (см. стр. 202—205) химически чистой целлюлозой.

3. Получение целлюлозных волокон из одревесневших тканей (древесная целлюлоза)

Так как научные основы отделения примесей от целлюлозы дерева были детально рассмотрены в главе о сопутствующих углеводах и о лигнине,⁴ то здесь мы можем ограничиться лишь коротким изложением различных обычных методов получения целлюлозы из древесины.

Из этих методов наиболее важными являются, конечно, те, которые на основании длительного опыта при проведении их в производственном масштабе оказались наиболее приемлемыми (фабричное производство древесной целлюлозы). Однако, и на этих методах мы можем остановиться только в самых общих чертах, более же детальное указание можно найти в обшир-

¹ Ср. Schwalbe, стр. 581 (1911).

² Ср. Silbermann, Fortschritte d. chem. Technologie d. Gespinnstfasern, II; Erhan, Ztschr. ges. Textilind., 273 (1906); Sturm, Chem. Technologie d. Gespinnstfasern, стр. 101 (1913); J. Wiesner, III, 214.

³ Для научных исследований необходимо иногда учитывать содержание жиров в препаратах рами. Мы нашли, что жиры легко удаляются при экстракции волокна холодным раствором ацетона.

⁴ Ср. стр. 28 и стр. 89.

ной специальной литературе.¹ Вначале мы рассмотрим вкратце лабораторные способы получения химически чистой целлюлозы из одревесневшей клеточной ткани, заимствованные из аналитической практики.

Лабораторные методы

По вопросу об определении целлюлозы в клеточных препаратах и о выделении ее в чистом виде существует обширная литература.² Однако, лишь немногие из предложенных способов могут быть рекомендованы для лабораторного выделения целлюлозы из растительных тканей и получения ее в чистом состоянии.

а) Выделение целлюлозы действием хлора по Кроссу и Бивену³

К суспендированному в 100 см³ воды материалу прибавляют насыщенный раствор хлорной воды отдельными порциями по 5—10 см³ до тех пор, пока в течение 24 часов не наблюдается уже никакой дополнительной абсорбции. Продукт отфильтровывают и затем нагревают в течение часа на кипящей водяной бане с 2%-ным раствором сульфита натрия (в присутствии лигнина при прибавке сульфита раствор и волокно окрашиваются в малиново-красный цвет, который при нагревании переходит в коричневый), промывают кипящей водой и затем снова обрабатывают хлором и сульфитом до тех пор, пока при нагревании с сульфитом волокно не остается бесцветным. При сильном взбалтывании волокно иногда измельчается, при чем действие реагентов значительно ускоряется. Полученные препараты имеют ослепительно белый цвет. Для получения чистой целлюлозы обработка эта должна быть, в зависимости от характера целлюлозного материала, повторена или изменена. Так например при получении целлюлозы из древесины оказалось необходимым⁴ прибавлять к кипящему раствору сульфита перед концом операции разбавленный раствор щелочи, продолжать нагревание еще в течение 5-ти минут и в заключение производить отбелку разбавленным раствором перманганата (0,1%) или гипохлорита натрия (0,1%), при чем для удаления избытка гипохлорита или перекиси марганца продукт обрабатывают очень разбавленным раствором сернистой кислоты.⁵ Необходимо отметить, что по опытам Дина, Тауэра, а также Ренкера и других, при хлорной обработке растворяется некоторое количество целлюлозы, и потери целлюлозы тем больше, чем продолжительнее время обработки хлором. Нужно поэтому, по возможности, сокращать время воздействия хлора.

¹ M. Schubert, Die Zellulosefabrikation, 4 изд.; E. Altman, Die Strohstoff-Fabrikation; Kirschner, Papier, Holzschliff, Zellstoff (1910); Christiansen, Über Natronzellstoff (1913); Bernheimer, Beiträge zur Kenntnis der Zellstoff-Kochverfahrens nach System Mitscherlich (1913); R. Diekmann, Die Fabrikation des Zellstoffes aus Holz (1925); E. Hägglund, Die Fabrikation des Zellstoffes aus Holz (1926); деталильные сведения имеются также и в книге С. Швалбе, стр. 513 и Швалбе, Fortschritte des Zellstoff- und Papierfabrikation in den letzten 25 Jahren, P. F. 25. 75; E. Hägglund, Z. Angw. 41, 6 (1928).

² Подробную сводку литературы и критику существующих методов можно найти у Н. Суригар'а и В. Толленс'а, Z. Angw. 9, стр. 712, 742 (1896); M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, стр. 33 (1910); Hühn, Diss. стр. 15 (1911); ср. также J. König и E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, стр. 5 (1915).

³ C. Cross и E. Bevan, Soc. 55, 199 (1895); Cross-Bevan, стр. 95; M. Renker, l. c. стр. 41; ср. также H. Wenzl, Zellstoffherzeugung mit Hilfe von Chlor (1927).

⁴ A. Dean и G. Tower, Am. 29, 1119 (1907); M. Renker, l. c., стр. 44.

⁵ Сравните также метод выделения целлюлозы действием щелочи и хлора, который применяется в технике для растительных веществ с небольшим содержанием лигнина (солома и травы). W. Schacht, P. F. 23, 759 (1925). G. Consiglio, P. F. 24, 785 (1926); см. также Wenzl Jahresbericht 1926 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure, стр. 83 (1927).

б) Выделение целлюлозы действием двуокиси хлора по Эриху Шмидту

К хлорному методу Кросса и Бивена близко примыкает и метод Шмидта и его сотрудников выделения целлюлозы действием двуокиси хлора и сульфата натрия. Так как наши опыты подтвердили, что при выделении целлюлозы по методу Шмидта целлюлоза почти совершенно не повреждается водным раствором двуокиси хлора (при точном соблюдении условий работы), то хотя процесс и протекает значительно медленнее, чем при действии хлора, мы все же должны, несмотря на ряд возражений,¹ отдать предпочтение методу Шмидта в тех случаях, когда необходимо получить целлюлозу из клеточной ткани с минимальными потерями.

Для приготовления раствора двуокиси хлора² смешивают в круглодонной колбе, емкостью $1\frac{1}{2}$ л (см. рис. 25), 240 г бертолетовой соли и 200 г перекристаллизованной щавелевой кислоты с охлажденным раствором 120 см^3 концентрированной серной кислоты в 400 см^3 воды и нагревают (не на прямом дневном свете) до 60° . Образующаяся двуокись хлора промывается небольшим количеством воды и улавливается в бурой склянке с 4—5 л воды, охлаждаемой снаружи льдом. Через 5 часов выделение двуокиси хлора заканчивается. Полученный раствор содержит около 2% двуокиси хлора.

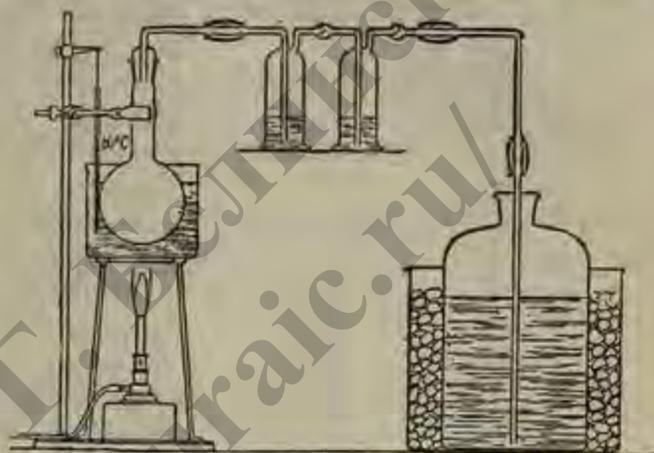


Рис. 25. Аппарат для получения раствора двуокиси хлора.

Для определения содержания двуокиси хлора в водных растворах наиболее целесообразно применять аппаратуру, изображенную на рис. 26. Бюретка, предназначенная для раствора двуокиси хлора (объем 100 см^3), снабжена на конце шлифованным вентиляем. Длина трубки для выпуска раствора 17 см . Посуда для титрования (эрленмейеровская колба иенского стекла, емкостью 500 см^3) плотно закрывается при помощи шлифованной насадки.

Перед титрованием раствор двуокиси хлора, находящийся в запасной банке, охлаждается до 7° , затем наполняют им бюретку, которая закрывается при помощи шлифованного вентиля. Бюретка взбалтывается и переворачивается около 10 раз и создавшееся избыточное давление выравнивается многократным открыванием вентиля. После спуска 10 см^3 раствора устанавливают мениск и выпускное отверстие бюретки вставляют в эрленмейеровскую колбу, в которой налито 100 см^3 воды. Медленно выпускаемый из бюретки раствор двуокиси хлора образует слой на дне сосуда. Затем бюретку вынимают, колба закрывается насадкой, трубка которой ниже крана заполняется предварительно водой. На колбу надевается свинцовое кольцо соответствующего размера и она погружается до горлышка в ледяную воду. Так как при охлаждении образуется вакуум, то все реагенты, необходимые для титрования, всасываются в колбу, при чем ее можно и не открывать. Принимая предосторожности против доступа воздуха,³ в колбу прибавляют последовательно:

1. 3 см^3 2н-серной кислоты,
2. $1,5\text{ см}^3$ 2н-водного раствора иодистого калия
3. 2—3 см^3 воды для ополаскивания.

¹ E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 101 (1923).

² W. Bray, Ph. Ch. 54, 569 (1906); E. Schmidt и E. Graumann, B. 54, 1861 (1921); E. Schmidt, E. Geisler, P. Arndt и F. Jhlow, B. 56, 25 (1923).

³ E. Schmidt и K. Braunsdorf, B. 55, 1529 (1922).

После прибавки всех реагентов, содержимое колбы сильно взбалтывают и оставляют колбу стоять в течение 5 минут при комнатной температуре. Затем прибавляют через воронку насадки большую часть требующегося (для титрования выделившегося иода) количества раствора тиосульфата натрия. Раствор тиосульфата всасывается в охлажденную колбу и воронка споласкивается 3 см^3 воды. Колбу энергично взбалтывают, затем охлаждают и для уничтожения образовавшегося вакуума прибавляют несколько см^3 воды. Затем насадка снимается, хорошо споласкивается водой и оставшийся иод оттитровывается в открытом сосуде, в присутствии крахмала в качестве индикатора. Ошибка опыта при проведении определений двуокиси хлора составляет $\pm 2\%$.

Шмидт и его соотрудники применяли для выделения целлюлозы из клеточного материала 0,0675%-ный¹ ($=\frac{N}{20}$), 0,27%-ный ($=\frac{N}{5}$) и 0,027%-ный² растворы двуокиси хлора, иногда же и значительно более концентрированные, именно 8% растворы³ двуокиси хлора. При действии такого концентрированного раствора двуокиси хлора целлюлоза уже начинает разрушаться. 0,3% раствор является высшим пределом, при котором целлюлоза остается устойчивой к действию двуокиси хлора, поэтому наиболее целесообразно применять 0,27% растворы двуокиси хлора.

Оптимальная концентрация сульфита натрия, применяемого для последующей обработки—2%.

В качестве примера удаления лигнина приведем получение целлюлозы из древесины бука, ели или сосны. 6-ти часовой экстракцией этиловым спиртом с бензолом (1:1) удаляется большая часть смолы. После фильтрования, последующей промывки спиртом бензолом и высушивания на водяной бане, опилки размалываются и отделяются от более грубых частиц просеиванием через сито (960 отверстий на см^2). Древесная мука подвергается повторной 6-ти часовой экстракции горячей смесью спирта с бензолом и затем 100 г ее обливают в темной склянке 2—3 л 2%-ного раствора двуокиси хлора. Так как в банке давление постепенно повышается, то пробку в горлышке завязывают. Банку оставляют стоять при частом встряхивании при комнатной температуре на рассеянном солнечном свете (лучше всего положить ее на бок); через 24 часа древесную муку, окрашенную в красноватый цвет, отжимают на нутче, промывают водой и смешивают в фарфоровой чашке с 2-мя л воды для выщелачивания оставшегося в ней раствора двуокиси хлора. Древесную муку промывают на нутче до тех пор, пока промывные воды не перестанут выделять иод из подкисленного раствора иодистого калия (индикатор крахмал) и затем вносят ее в 1,5 л 2% раствора сульфита натрия. После получасового

нагревания на водяной бане с перемешиванием, продукт отсасывают, промывают горячей водой и смешивают в фарфоровой чашке с избытком горячей воды. Через час продукт снова отжимают и промывают горячей водой. Для полного удаления лигнина продукт обрабатывают подобным образом двуокисью хлора и сульфитом натрия до тех пор, пока, в пределах ошибки опыта, не прекратится расход двуокиси хлора, что имеет место после 7—8 кратной обработки.

Полученный подобным образом препарат не содержит лигнина, но возможно, что он содержит частично небольшие количества сопровождающих углеводов,⁴ которые должны быть удалены исчерпывающей обработкой разбавленным раствором едкого натра. Только после этого получается чистая целлюлоза, степень чистоты которой можно проверить определением удельного вращения в медноаммиачном растворе.

¹ В. 54, 1865 (1921).

² В. 57, 1834 (1924).

³ В. 56, 26 (1923).

⁴ E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 101 (1923).

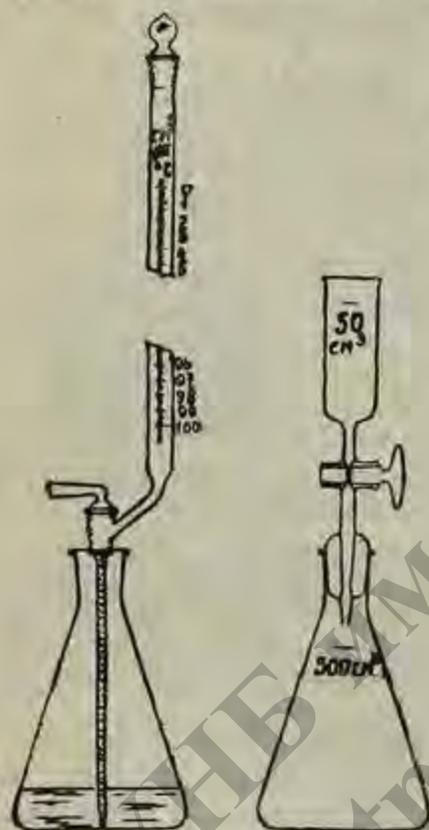


Рис. 26. Аппарат для определения содержания двуокиси хлора в растворе.

О видоизменениях метода выделения лигнина действием двуокиси хлора см стр. 192.

в) Выделение целлюлозы действием брома по Гуго Мюллеру¹

2 г растительного материала, предварительно освобожденного от смол, обрабатывают в склянке с притертой пробкой 100 см³ воды и 5—10 см³ разбавленного раствора брома (4 см³ брома в 1 л воды). Как только весь бром будет израсходован (необходимо взбалтывать), прибавляют новое количество брома и продолжают обработку до тех пор, пока жидкость в течение 12—14 часов не будет сохранять желтую окраску и запах брома. Отфильтрованный продукт промывают и нагревают на водяной бане с 0,4% раствором аммиака почти до кипения. Бромированные лигниновые вещества переходят в раствор с коричневой окраской. Целлюлозу отфильтровывают, промывают горячей водой, и весь процесс повторяют до тех пор, пока не получится совершенно белая волокнистая кашица. Характерным признаком полной очистки целлюлозы может служить то, что полученный препарат при дальнейшей обработке бромной водой и аммиаком не должен уже давать никакой окраски.

Этот метод имеет то преимущество, что он не разрушает целлюлозы² и дает в результате очень чистый продукт. Однако обработка эта длится очень долго, особенно при получении целлюлозы из древесины.³

г) Выделение целлюлозы действием бертоллетовой соли и азотной кислоты по Францу Шульце⁴

Одним из наиболее старых методов, особенно часто применявшимся физиологами, является метод Шульце, предложенный им в 1857 году и несколько измененный позднее Хенебергом.⁵ Этот метод заключается в обработке смесью бертоллетовой соли и азотной кислоты. Так как при действии азотной кислоты на бертоллетову соль образуется двуокись хлора, то при этом методе выделения наряду с непосредственным действием азотной кислоты существенную роль⁶ играет повидимому постепенно образующаяся двуокись хлора.⁷ Не слишком концентрированная азотная кислота, применяемая в данном случае, лишь очень медленно разрушает, согласно новым данным Катца и Гесса,⁸ целлюлозное волокно (после 14-дневного замачивания волокна рами в азотной кислоте удельн. веса 1,38 рентгенограмма волокна была полностью сохранена). Это обстоятельство делает целесообразным применение этого метода.

На одну часть материала берут 12 частей азотной кислоты ($d=1,10$) и 0,8 частей бертоллетовой соли и смесь оставляют стоять в течение 12—14 дней в склянке с притертой пробкой. Температура при этом не должна превышать⁹ 15°. Продукт обрабатывают затем разбавленным раствором аммиака (1:50), отфильтровывают, промывают холодным разбавленным раствором аммиака до обесцвечивания и снова промывают горячей водой. По вопросу о том, насколько разрушается целлюлоза при подобной обработке,—

¹ H. Müller, Bied. Ztrbl. Agrik.-Chem. II, 273 (1877).

² M. Renker, l. c., 52.

³ C. Counciler, Ch. Z. 24, 368 (1900).

⁴ Fr. Schulze, C. 1857, 32.

⁵ W. Henneberg, A. 146, 130 (1868).

⁶ Азотная кислота $d=1,10$ при комватной т-ре с трудом удаляет все лигнусты.

⁷ Cross-Bevan, стр. 97.

⁸ J. R. Katz и K. Hess, Ph. Ch. 122, 135 (1926).

⁹ H. Müller, l. c., II, стр. 273 (1877); Krauch, L. V, St. 25, 231 (1880).

мнения расходятся.¹ Ренкер,² на основании того факта, что один и тот же материал, обработанный при одинаковых условиях, дает различные выходы, заключает, что целлюлоза по всей вероятности отчасти разрушается, несмотря на то, что полученная целлюлоза обладает хорошими свойствами и является почти чистым продуктом.

К методу Шульце близко примыкает и метод Гофмейстера,³ который предлагает применять для обработки смесь бертоллетовой соли и соляной кислоты ($d = 1,05$). Обработка этой смесью совершается быстрее — в течение 24 часов, и получается целлюлоза, совершенно не содержащая лигнина, но часть ее разрушается (по данным Ренкера потеря достигает 3—4%).

д) Другие методы выделения целлюлозы

Кроме вышеописанных методов предложен ряд других способов получения целлюлозы в чистом виде, однако ценность их сомнительна, и они не нашли практического применения. Кросс и Бивен⁴ отделяли примеси от целлюлозы действием 10% соляной кислоты при 60°, однако, по данным Ренкера при этой обработке не получают чистые препараты целлюлозы. Более чистые препараты получают повидимому при работе по способу Толленса и Дмоховского,⁵ которые действовали азотной кислотой уд. веса 1,15 в течение одного часа при 80° на древесное волокно, предварительно обработанное теплым разбавленным раствором серной кислоты и теплым разбавленным раствором едкого кали (метод Вендера).

Леббин,⁶ а позднее и Кениг⁷ пользовались для выделения целлюлозы перекисью водорода, которая, по данным Ренкера,⁸ „не может быть применена для определения целлюлозы, так как лигнин окисляется при этом очень медленно и неполностью и одновременно разрушается и целлюлоза“; по данным Хюна⁹ „при этой обработке образуется весьма нечистая целлюлоза“. Применение гипохлорита и гипобромида натрия оказалось также нецелесообразным.

Технические методы

При технической обработке применяют как кислые, так и щелочные реагенты, которые могут с успехом разделять тесные смеси лигнина, пектина и целлюлозы только при очень жестких условиях.

Прежде чем дерево подвергнется отварке, с него удаляют кору, затем расщепляют его на рубильной машине в щепки величиной с грецкий орех (нож ставят наклонно по отношению к дереву, благодаря чему одновременно достигается и разрыхление древесной ткани) и по возможности отделяют от сучьев.

а) Сульфитный метод¹⁰

В 1866 году американец Тильгман предложил удалять инкрусты из древесины сернистой кислотой.¹¹ Метод был реализован в практическом масштабе

¹ Schulze, l. c.; Krauch, l. c. 25, 223; 27, 387; Pillitz, Ztschr. analyt. Chem 11, 53 (1872); Wieler, L. V. St. 32, 361 (1886); E. Schulze, Ch. Z. 19, 1467 (1895); H. Suringar и B. Tollens, Z. Angw. 9, 712 (1896); Cross-Bevan, 97.

² M. Renker, l. c. стр. 57.

³ W. Hoffmeister, Landw. Jahrbuch 17, 240 (1888).

⁴ Cross-Bevan, стр. 97, 146; ср. также Lifschütz, B. 24, 1188 (1891); C. Cross и E. Bevan, B. 24, 1772 (1891).

⁵ B. Tollens и Dmochowski, Journ. Landwirtschaft. (1910); ср. Hühn, Diss. стр. 17, 26 (1911).

⁶ G. Lebbin, Arch. Hygiene 28, 214 (1897).

⁷ J. König, Z. N. G. 6, 780 (1903); König, Chemie der menschl. Nahrungs- u. Genussmittel III, 456.

⁸ Renker, l. c. стр. 77.

⁹ Hühn, Diss., стр. 17 (1911).

¹⁰ Кроме литературы, приведенной на стр. 158, см. также литературу, собранную у A. Harpisa, Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure, 17 (1925).

¹¹ B. Tilghman, Bl. [2] 8, 137 (1867); E. P. 2924 (1866).

Митчерлихом¹ в 1874 году. Для этой обработки применяется раствор сульфита кальция, содержащий свободную сернистую кислоту, например, 1,3% связанной и 2,1% свободной сернистой кислоты.² Однако, состав растворов колеблется в зависимости от качества древесины и требуемых свойств выделяемой целлюлозы. Древесные щепки обрабатываются 4—5-кратным весом количеством раствора сульфита в варочных котлах под давлением при повышенной температуре. Температура и продолжительность реакции меняются в зависимости от условий обработки. Различают 2 метода: метод Митчерлиха, при котором применяется обработка глухим паром при более низкой температуре в течение продолжительного времени, и метод Риттер-Кельнера, при котором обработка происходит в более короткое время при обогреве острым паром и при более высокой температуре, например:

	Температ.	Давлен.	Время отварки
Метод Митчерлиха	110—125°	3—4 атм.	30—48 час.
Риттер-Кельнера	125—140°	4—6 .	15—20 .

Оба способа близки друг к другу и изменением концентрации щелоков можно получать любую интенсивность обработки. Проведение сульфитной варки в производственном масштабе для получения возможно более чистой целлюлозы при минимальном повреждении ее требует большого искусства и опыта.

По окончании варки, о чем судят в производстве по определенным признакам (по уменьшению концентрации сернистой кислоты, по снижению кислотности до 0,4%, по цвету варочных щелоков и т. д.), горячая варочная жидкость выдувается из котла, и целлюлоза сразу же промывается водой.

Целлюлоза, получаемая после варки, имеет еще форму первоначальных кусочков дерева, которые однако можно растереть между пальцами. При работе в производственном масштабе целлюлоза после варки поступает в механические аппараты (сепараторы или опенеры), где растирается на отдельные волокна, размешивается в жидкую кашу, пропускается через специальные аппараты для удаления песка, сучьев и затем формуется в листы.

Полученная подобным образом целлюлоза не является еще чистой целлюлозой и содержит, в зависимости от условий варки, большее или меньшее количество примесей. Для полного удаления их целлюлоза подвергается отбелке хлором. Для отбелки применяют растворы гипохлорита кальция или натрия, и сама операция производится в голландерах, куда спускается целлюлозная каша (концентрация целлюлозы 5—7%). Для отбелки в голландерах применяются растворы, содержащие 0,5% активного хлора. Для ускорения процесса отбелки необходимо, чтобы белящие растворы не были бы слишком щелочными, однако необходимо избегать также и кислой реакции белящих растворов,³ так как в этом случае процесс отбелки сильно ускоряется и может быть повреждено само волокно. Для удаления продуктов разрушения нецеллюлозных примесей рекомендуется промывать целлюлозу после отбелки разбавленными растворами щелочей.

В последнее время для отбелки начали применять теплые растворы гипохлорита кальция, к которым прибавляют 1—2% щелочи.⁴ По моим наблюдениям при такой отбелке получается довольно чистая целлюлоза.

б) Натронный метод

Этот способ основан на том факте, что все нецеллюлозные примеси растворяются в горячем растворе едкого натра (150—180°). Этот метод был

¹ A. Mitscherlich, D. R. P. 4178.

² Ср. Schwalbe, стр. 526.

³ J. Nußbaum и W. Ebert, P. F. 5, 1342 (1907), ср. также данные Cross-Bevan'a, J. Ind., стр. 129 (1882).

⁴ D. R. P. 349 880, kl. 55 b., С. II, стр. 871 (1923) E. Opfermann.

предложен для получения целлюлозы из соломы,¹ но вскоре был применен также и для получения целлюлозы из дерева.² Дерево, подготовленное таким же путем как и для сульфитной варки, обрабатывается в автоклавах с 4-кратным количеством 6—8%-ного раствора едкого натра в течение 6-ти часов при температуре 150—180° (6—8 атмосфер). Также и в этом случае условия обработки изменяются в зависимости от характера применяемого древесного материала и от желаемых свойств целлюлозы.

Щелочь растворяет нецеллюлозные примеси с темным цветом (бурые и черные щелока). После тщательной промывки натронная целлюлоза подвергается дальнейшей очистке путем отбелки. Как правило, натронная целлюлоза отбеливается труднее, при чем расходуеться большее количество хлора. Способность к отбеливанию зависит до известной степени от характера варки. Вообще же отбелка натронной целлюлозы производится так же, как и сульфитной целлюлозы.

в) Сульфатный метод

При работе в производственном масштабе применяется видоизмененная натронная варка, при которой вместо чистого едкого натра применяются щелока, содержащие сернистый натрий. Эти щелока получают при регенерации черных щелоков (выпаривание и сжигание органических веществ в так называемых кальцинировочных печах), при чем потери щелочи во время варки покрываются прибавкой дешевого сульфата или бисульфата натрия (поэтому этот метод и назван сульфатной варкой; Даль 1884 г.). В кальцинировочных печах сульфат натрия при взаимодействии с углем, выделяющимся из органических веществ, находящихся в черных щелоках, восстанавливается в значительной степени до сернистого натрия.

Получающаяся в кальцинировочных печах смесь сульфида и карбоната натрия каустифицируется после растворения в воде известью, при чем получается варочная жидкость, состоящая в основном из едкого натра, сульфида, карбоната и сульфата натрия. Так как в дереве содержится значительное количество метильных групп, которые отщепляются в виде метилового спирта (ср. стр. 93), то при процессе варки образуются метил-меркаптан, а также и другие дурно пахнущие сернистые соединения, что очень обременительно при проведении работы. В общем же процесс варки и последующей отбелки протекает также, как и при натронной варке. Сульфатная варка особенно широко распространена в Америке и Швеции.³

4. Аналитические методы определения

Качественные определения целлюлозы

Для качественной пробы на целлюлозу предложен ряд реагентов, которые особенно охотно применяются ботаниками при качественном анализе клеточных стенок.⁴ Одним из наиболее важных реагентов является предложенный Шульце⁵ раствор хлор-цинк-иода,⁶ который окрашивает целлюлозное волокно в фиолетовый цвет. Эта цветная реакция является очень характерной для целлюлозы, но не специфической.

¹ А. Mellier, метод впервые запатентован в 1854 году во Франции.

² С 1865 г.; ср. Н. Müller, Pflanzenfaser, стр. 134.

³ Дальнейшие указания см. Schwalbe, стр. 515.

⁴ Mollisch, стр. 332.

⁵ J. Radikofer, А. 94, 332 (1855); ср. С. Wisselingham, J. Bot. 31, 624 (1897).

⁶ Метод приготовления раствора см. Radikofer, l. c.; Lange, Farben u. Textilchemie 2, 305 (1903); Hübner, J. Ind. 27, 105 (1908). Рекомендуются смешивать раствор 30 г хлористого цинка в 12 г воды с раствором 5 г иодистого калия и 1 г иода в 12 г воды. Для мерсеризованной целлюлозы можно применять растворы с меньшим содержанием иода.

Для качественного определения целлюлозы ботаники часто применяют также предложенный Шляйденом¹ раствор иода в серной кислоте (целесообразно применять раствор, содержащий 66% серной кислоты и 1% иода); этот раствор окрашивает целлюлозу в темносиний цвет. Для распознавания целлюлозы пользуются также ее растворимостью в медноаммиачном растворе, в солянокислом растворе хлористого цинка и т. д. Однако и эти реакции не являются вполне бесспорными.

Для определения целлюлозы применяется также и окрашивание целлюлозы бензидиновыми красителями, как, например, конго красным,² бензо-пурпурином³ и т. д.

Во всех учебниках и справочниках по ботанике в качестве микрохимического метода определения целлюлозы приводится наблюдение Джильсона⁴ о превращении ее в „сферокристаллы“ при обработке микроскопического среза ткани медноаммиачным раствором и постепенной промывке разбавленным раствором аммиака и водой. Для паренхимы корня, например, свеклы (*Beta vulgaris*) эти кристаллы, которые дают все характерные реакции на целлюлозу, являются типичными.⁵

Необходимо также отметить, что уже при простом микроскопическом исследовании (форма волокна, двойное лучепреломление) можно в значительной степени выяснить вопрос, имеется ли в данном случае целлюлозное волокно или нет.⁶

Цветные реакции убедительны только в том случае, когда исследуется почти чистая целлюлоза. Если имеются примеси, то окраски значительно изменяются. Одревесневшие клетки окрашиваются, например, растворами иода в зеленый, желтый и бурый цвета. Если в таких случаях необходимо вполне определенно доказать присутствие целлюлозы, то надо удалить из клетки все примеси, как, например, лигнин, обработкой хлорной водой и щелочью, двуокисью хлора и щелочью, бертоллетовой солью и азотной кислотой и т. д. (ср. стр. 157 и след.). Виселинг⁷ предложил для удаления примесей подвергать клеточные препараты непродолжительному нагреванию с глицерином в запаянной трубке при 300°; при этой обработке примеси растворяются в глицерине.

Необходимо подчеркнуть, что при обнаружении целлюлозы никогда нельзя основываться только на одних цветных реакциях. Вполне определенные заключения о присутствии целлюлозы можно сделать, только комбинируя их с другими методами, как, например: с определением двойного лучепреломления, со способом Джильсона и, в первую очередь, с поляриметрическим методом исследования выделенных препаратов.

Количественные методы определения

Для количественного определения степени чистоты целлюлозных препаратов предложен ряд методов. Эти методы основываются на определении химических загрязнений целлюлозы, с которыми она была смешана в клеточной стенке или клеточной ткани, или на определении примесей, которые могли перейти в целлюлозу при процессе ее выделения (остатки кислот, щелочей, солей и т. д.), или, наконец, продуктов, образовавшихся в результате гидролиза самой целлюлозы при ее выделении. Другие методы основываются на определении физических свойств волокна, как, например, крепости, на реак-

¹ M. Schleiden, Pogg. 43, 391 (1838).

² A. Zimmermann, Die botanische Mikrotechnik (1892); G. Klebs, Beiträge zur Physiologie der Pflanzenzelle, стр. 489 (1888); Dorner, Ztrbl. Bakt. 56, стр. 14 (1922).

³ L. Mangin, C. r. III, 120 (1890); 113, 1069 (1891); Journ. de Bot. 6, 206, 235, 363 (1892).

⁴ E. Gilson, La Cellule 9, 404 (1893); ср. также D. S. Johnson, The Botanical Gazette 20, 16 (1895); Love, Journ. New York microsc., 10, 70 (1894); De Mosenhal, J. Ind. 23, 292 (1904).

⁵ Я лично убедился в правильности наблюдений Джильсона.

⁶ Ср. специальные работы W. Herzberg'a, Papierprüfung, 6 изд. (1927); Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse, терп. 2 (1908); R. Reimann, Papierprüfungen (1926).

⁷ C. Wisseligh, J. Bot. 31, 624 (1897).

ционной способности, всасывающей способности и т. д. О степени пригодности этих методов детальные указания приведены на стр. 150—152. Данные по этому вопросу имеются и в других местах книги. Поэтому в этой главе мы ограничимся изложением обычно применяемых методов определения, которые еще не были нами рассмотрены раньше.

а) Определение влаги ¹

Определение влаги рекомендуется проводить путем нагревания исследуемого образца при температуре 105° (в толуоловом сушильном шкафу) до постоянного веса. Так как высушенная целлюлоза очень гигроскопична, то после нагревания она должна охлаждаться и взвешиваться в закрытом стаканчике. Процесс сушки можно ускорить, если пропускать во время нагревания сухой воздух через высушиваемый образец. Рекомендуется также сушить в вакууме в обычно применяемом сушильном аппарате Брама и Ветцеля. ² Мы сушим целлюлозу в стеклянной трубке, открытой с обоих концов, и помещаем ее для взвешивания в закрывающийся стаканчик.

б) Определение золы ³

5 г хлопка ⁴ нагреваются в платиновой чашке (объем чашки 100 см³) постепенно, для того чтобы целлюлоза обугливалась по возможности без бурного выделения газов. Для окисления выделяющегося углерода прибавляют после охлаждения 5 см³ перекиси водорода и выпаривают досуха на водяной бане. Затем нагревают остаток до темнокрасного каления и взвешивают после охлаждения в эксикаторе.

в) Определение азота ⁵

Для определения содержания азота в целлюлозном волокне применяют метод Кьельдаля; ⁶ рекомендуется применять его в видоизменении, предложенном Гюнингом. ⁷ 3,5 г целлюлозы растворяют в кьельдалевской колбе в 25 см³ концентрированной серной кислоты, прибавляют 10 г безводного сульфата натрия и 0,1—0,3 г растертого в порошок медного купороса и осторожно нагревают раствор до кипения. После охлаждения раствор разбавляют 200 см³ воды и нейтрализуют при охлаждении избыточным количеством едкого натра (около 50—70 см³ насыщенного на холоду раствора); затем колбу соединяют с холодильником и отгоняют (по меньшей мере 150 см³) в 50 см³ 0,1-н. серной кислоты. Титрование производят 0,1-н. раствором едкого натра в присутствии метилоранжа, в качестве индикатора (о других видоизменениях этого метода см. у Швальбе-Зибера). ⁸

г) Определение жиров, воска и смол ⁹

Определение жиров, воска и смол производят исчерпывающей экстракцией соответствующими горячими растворителями, растворитель отгоняют на водяной бане и сухой остаток взвешивают. Если содержание жиров, воска и смол незначительно, то экстракцию производят в колбе с 50—100 г веще-

¹ См. статью Каца в конце книги; более детальные сведения у Schwalbe-Sieber, стр. 67.

² Ср. B. Abderhalden, Biochem. Arbeitsmethoden, I, 296, 1 изд.; Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, G. Thieme, I, 19 (1921).

³ Ср. стр. 146.

⁴ Метод предложен Американским химическим обществом в качестве стандартного метода для хлопковой целлюлозы; обычно можно применять и меньшее количество вещества (2 г); ср. Schwalbe-Sieber, стр. 73; Ridge, T. Inst. 15, 94 (1924).

⁵ Ср. стр. 143.

⁶ Ср. Kleemann, Z. Angw. 34, 627 (1921).

⁷ J. Gunning, Ztschr. analyt. Chemie 28, 188 (1889).

⁸ Schwalbe-Sieber, стр. 228.

⁹ Ср. стр. 138.

ства; экстракт сливают, экстрагируемый материал ополаскивается и раствор выпаривают. Если работают с меньшими количествами целлюлозного препарата, то рекомендуется производить экстракцию в аппаратах типа Сохслета, при чем наиболее приемлемой является форма аппарата, предложенная Бессоном.¹ В качестве растворителя рекомендуется смесь равных частей спирта и бензола.² Применяются также и последовательные экстракции спиртом и эфиром. Хорошими растворителями для смол и воска являются хлороформ³ и бензол. Четыреххлористый углерод растворяет только смолы. При выборе растворителя необходимо учитывать происхождение исследуемого целлюлозного препарата. Для древесной целлюлозы (по исследованию древесной целлюлозы имеется большой опыт)⁴ рекомендуется применять последовательную экстракцию эфиром и спиртом.⁵

д) Определение пентозанов⁶

Так как об обычно применяемых методах определения пентозанов уже были приведены детальные данные, то мы ограничимся кратким изложением метода определения фурфурола в хлопковой целлюлозе, предложенного американской Комиссией по выработке стандарта хлопковой целлюлозы.

В колбе, емкостью 500 см³, высотой 150 см, снабженной холодильником (длин. в 35 см), нагревают на масляной бане до 160° смесь 5 г нарезанного хлопка с 100 см³ соляной кислоты (d = 1,06). Нагревание производится таким образом, что каждые 10 минут перегоняется 30 см³. Вместо отгоняемой жидкости добавляется через капельную воронку новое количество соляной кислоты. Перегонку оканчивают, когда общее количество дистиллята составит 350 см³.

Для осаждения фурфурола к дистилляту прибавляют при помешивании 0,7% раствор флороглюцина в 12% соляной кислоте. Для осаждения берется удвоенное количество флороглюцина по отношению к предполагаемому количеству фурфурола, плюс еще 0,15 г флороглюцина. Окраска дистиллята изменяется при этом из желтой в зеленую, и выпадает аморфный, вначале зеленоватый, а затем почти черный осадок. Дистиллят разбавляют до 400 см³, оставляют стоять на ночь и затем фильтруют через взвешенный тигель Гуча (с асбестом). Осадок тщательно промывают 150 см³ воды (не отсасывая досуха), сушат 4 часа при 100° и взвешивают. О вычислении количества фурфурола, пентоз и пентозанов см. указания, приведенные на стр. 85—86.

Приготовление раствора флороглюцина. Для пробы на присутствие дирезорцина небольшое количество флороглюцина растворяют в небольшом количестве уксусного ангидрида, нагревают до кипения и прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты. Появление фиолетовой окраски характеризует присутствие дирезорцина; в случае слабого окрашивания им можно пренебречь; при более интенсивной окраске необходимо очищать продукт следующим образом.

11 г флороглюцина растворяют при помешивании в 300 см³ горячей 12% соляной кислоты (флороглюцин прибавляется отдельными порциями). К раствору прибавляют холодную 12% соляную кислоту до общего объема 1,5 л. Раствор оставляют стоять в течение нескольких дней, при этом дирезорцин выкристаллизовывается, и раствор перед употреблением отфильтровывают от него. Рекомендуется не готовить раствора больше, чем это

¹ A. Besson, Ch. Z. 39, 860 (1915); ср. также Graefe, Braunkohle, стр. 223 (1907); C. Schwalbe и W. Schulz, Ch. Z., 42, 194 (1918); H. Wislicenus, Zellstoffchemische Abhandlungen, I, 71 (1920).

² Schwalbe-Sieber, стр. 75.

³ P. Clifford, Higginbotham и Fargiller, T. Inst. 15, 120 (1924); реф. Cell. 5, 116 (1924).

⁴ Ср. R. Sieber, Das Harz der Nadelholzer (1914).

⁵ Ср. Schwalbe-Sieber, I, с. стр. 219.

⁶ Ср. стр. 84.

нужно для непосредственного употребления. Желтая окраска раствора не мешает.

е) Определение лигнина

Обычно применяемые методы определения лигнина приведены на стр. 91 и след. Для различных препаратов целлюлозы выбирают наиболее подходящий метод. Универсального метода определения лигнина еще не выработано.

ж) Определение древесной камеди

До сих пор продолжающееся применение этого определения и самое обозначение его делается понятным лишь при учете исторического развития методов анализа клеточной стенки (стр. 20 и след.; стр. 40 и след.). Некоторые компоненты клеточной стенки в отличие от целлюлозы растворимы в 5% растворе едкого натра. Так, например, целлюлозные препараты, в которых присутствует пектин, дают с 5% раствором едкого натра экстракты, содержащие продукты гидролиза пектина. Однако и целлюлозы, выделенные из древесины обычным путем, содержат иногда продукты, растворимые в 5% растворе едкого натра. Эти продукты не являются продуктами гидролиза пектина, и для них, следовательно, не подходит название древесной камеди. Они представляют собой, по видимому, продукты гидролиза целлюлозы, которые образуются в небольших количествах в варочных котлах вследствие кислой реакции сульфитных щелоков или при операции отбелки,¹ и избежать полностью их образования не удастся.

Определение продуктов, растворимых в 5% растворе едкого натра (это определение имеет практическое значение для характеристики качества целлюлозы), производится по способу Каста.² Каст различает нейтральное и кислое камедное число (количество древесной камеди). 15 г целлюлозы, высушенной при 90° (определение применимо и к хлопковой и к древесной целлюлозе), обрабатывают 300 см³ 5% раствора едкого натра и оставляют стоять, при периодическом встряхивании, в течение суток. Затем отсасывают 100 см³ фильтрата, прибавляют 200 см³ 95% спирта и подкисляют соляной кислотой (сначала прибавляют 9,5 см³ кислоты $d = 1,19$, а затем н. кислоту, индикатор — фенол-фталеин). Раствор оставляют стоять 24 часа в закрытом сосуде при комнатной температуре, затем осадок собирают в тигле Гуча (с асбестом), промывают 95% спиртом, затем эфиром и сушат при 105° до постоянного веса. Рекомендуется контролировать содержание золы в осадке. Для определения кислого „камедного числа“, определение проводят таким же путем, но нейтрализуют не до слабо кислой реакции, а прибавляют после нейтрализации еще 5 см³ нормальной соляной кислоты. Кислое камедное число всегда ниже нейтрального.

з) Определение целлюлозы

Так как при определении целлюлозы необходимо в основном удалить все сохранившиеся еще натуральные примеси, то для определения целлюлозы можно, естественно, применять те же методы, которые применимы для препаративного выделения целлюлозы из растительного материала, так как для определения целлюлозы принципиально необходимо только количественное отделение ее от примесей. Этим методом можно определять содержание целлюлозы не только в облагороженных или почти чистых целлюлозных препаратах, но и во всех растительных материалах, содержащих целлюлозу.

¹ C. Piest, Z. Angw. 22, стр. 1216 (1909).

² H. Kast, Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, стр. 919 (1909); C. Piest, Z. Angw. 22; 1216 (1909); M. Freiburger, Die Bestimmung d. Holzgummis in unvollständig gereinigter Baumwolle, Ztschr. analyt. Chem. 56, 299 (1917); F. Z. 28, 81 (1917); Z. Angw. 30, II, 263 (1917).

Для этой цели можно применять, как уже было указано на стр. 90 и след., 150 и след., все реагенты, разрушающие лигнин и переводящие его в раствор; так, например, для количественного определения целлюлозы можно применять старый хлорный метод отделения лигнина Кросса и Бивена. Необходимо только учитывать, что при подобной обработке не все углеводы удаляются и в препаратах наряду с целлюлозой содержатся еще пентозаны, маннаны и др.; эти препараты целлюлозы представляют собой поэтому все еще до некоторой степени суровое волокно. Поэтому необходимо определять содержание пентозанов в препаратах или удалять эти вещества. Но так как по вышеприведенным причинам метод точного количественного определения пентозанов все еще не выработан и полное удаление пентозанов из целлюлозы не может быть проведено, то получаемое значение для содержания целлюлозы являются все же неточным. Так как из всех методов метод, предложенный Кроссом и Бивеном, является по мнению различных исследователей наилучшим,¹ то приходится констатировать, что до настоящего времени все еще не имеется точного универсального количественного метода определения целлюлозы.

Для метода Кросса и Бивена предложен целый ряд модификаций. Мы упомянем только метод, предложенный Зибером и Вальтером² и метод Хейзера и Касенса.³

Основной трудностью, которая не устранена и в настоящее время, является обстоятельство, о котором мы уже несколько раз упоминали, — именно, что не имеется точного определения самой целлюлозы, и поэтому не существует никакого критерия для определения степени чистоты выделенных препаратов целлюлозы. В новейшее время трудность эта устранена применением поляриметрического способа идентифицирования целлюлозы в медноаммиачном растворе, и можно надеяться, что при помощи этого метода можно будет выработать точный метод определения целлюлозы. Само собой понятно, что поляриметрическое определение можно применять только к очищенной целлюлозе, особенно при применении для облагораживания целлюлозы мягкой обработки двуокисью хлора и сульфитом натрия или щелочью. Если целлюлоза загрязнена лишь веществами, не оказывающими никакого влияния на вращение плоскости поляризации света в медноаммиачном растворе, то содержание целлюлозы можно непосредственно установить на основании определения удельного вращения так же, как это применяется при поляриметрическом определении сахара.

и) Определение α -целлюлозы

Таким же проблематичным, как определение древесной камеди, является в теоретическом отношении и определение так называемой α -целлюлозы. α -Целлюлозой⁴ называют ту часть препаратов целлюлозы, которая не растворяется в 17—18% едком натре. Практика показывает, что целлюлозные волокна имеют тем большую ценность для производственных целей, чем меньше их растворимость. Однако этот факт еще не объясняет соотношения между растворимой и нерастворимой частью продукта. Вне зависимости от определения α -целлюлозы было доказано, что существует модификация целлюлозы, растворимая в щелочах (целлюлоза А). Предположив, что продукты, переходящие в раствор при действии концентрированных растворов едкого натра на естественное волокно, состоят в основном из целлю-

¹ M. Renker, Bestimmungsmethoden der Cellulose (1910); см. также критические замечания Hottenroth, Hägglund и Schwalbe в книге Schwalbe, Die chemische Untersuchung, pflanzlicher Rohstoffe (1920); E. Heuser и R. Sieber, Z. Angw. 26, 801 (1913); A. Haug Ueber die Natur der Cellulose aus Getreidestroh, 11 (1916).

² R. Sieber и Walter, P. F., 11, 1179 (1913); ср. Schwalbe-Sieber, стр. 89.

³ E. Heuser и Wenzel, P. F., Festheft, стр. 77 (1921); E. Heuser и O. Merlau, Cell. 4, 103 (1923).

⁴ Этот термин был впервые предложен Кроссом и Бивеном, ср. C. Cross и E. Bevilacqua, стр. 93 (1918).

дозы А,¹ все же остается неясным, имелись ли эти продукты в самой целлюлозе или же они образовались только при действии концентрированного раствора едкого натра. Имеются некоторые указания на справедливость второго предположения. При действии 17—18% раствора едкого натра волокно мерсеризуется, т. е. происходит значительное набухание, в результате которого часть внешних слоев, повидимому, пептизируется;² на это указывает тот факт, что при повторном действии щелочи в раствор переходят все новые количества целлюлозы.³ Поэтому я считаю неправильным обычное мнение, что целлюлоза, нерастворимая в щелочах, соответствует химически чистой целлюлозе.⁴

Однако нельзя отрицать присутствия в щелочном экстракте посторонних веществ, что доказывается хотя бы камедным числом, которое является выражением наличия продуктов, растворимых в 5% растворе едкого натра. В 5% растворе едкого натра целлюлоза А еще не растворима; при этой концентрации не происходит также никакой мерсеризации с отдачей целлюлозы А. Если хотят исследовать более или менее детально, поскольку это вообще возможно, действие 17—18% раствора едкого натра на целлюлозные препараты, то необходимо вначале удалить примеси действием 5% раствора едкого натра и затем только определять стойкость целлюлозы по отношению к 17—18% раствору едкого натра. Если предположить, что при действии 17—18% раствора едкого натра пептизируется тем меньшее количество химически чистой целлюлозы (или что скорость растворения⁵ тем меньше), чем крепче внутренняя связь волокна, то делается понятным, что щелочная стойкость целлюлозы может служить действительно достаточной технической характеристикой целлюлозных препаратов. При этом все же необходимо учитывать, что, в виду значительной неоднородности волокон и все еще невыясненного характера процесса, нельзя получить абсолютные значения для щелочной стойкости целлюлозы. В этом случае можно говорить только о сравнительном методе, при котором лишь в известных пределах могут получаться совпадающие результаты. Трудности, которые необходимо преодолеть для получения, при учете всех факторов, воспроизводимых результатов, особенно отчетливо видны из большой, однако, все еще неувенчанной успешности работы, проводимой Комиссией по выработке стандартных методов анализа Немецкого союза химиков и инженеров целлюлозного и бумажного производства.⁶ Мы приведем описание только часто применяемого метода Иентгена.⁷

Определение α -целлюлозы производится обычно только для древесной целлюлозы. 10 г расщипанной воздушно-сухой древесной целлюлозы растирают в однородную массу с 50 см³ 17,5% раствора едкого натра. Смесь оставляют стоять в течение получаса, затем прибавляют 500 см³ дистиллированной воды и отсасывают через фильтр из хлопчатобумажной ткани (фильтрацию лучше проводить в тигле Гуча, через фарфоровую пластинку). Остаток тщательно промывают дистиллированной водой до тех пор, пока не будет удалена из волокна вся щелочь. Затем оставшуюся на фильтре α -целлюлозу смачивают

¹ Это, однако, еще не вполне доказано; ср. K. Hess, W. Weltzien и E. Messmer, A. 435, 129 (1923), хотя это повидимому и принимается другими исследователями, напр. R. Herzog, Journ. phys. Chem., 30, 457 (1926); C. II, стр. 387 (1926).

² Cross-Bevan, стр. 120 (1918).

³ Ср. данные A. Lottermoser и H. Radestock, Z. Angw. 41, 1508 (1927) об обработке целлюлозы 12,5% NaOH.

⁴ Schwalbe, P. F. 24, 771 (1926).

⁵ В зависимости от времени и числа повторных обработок можно при действии концентрированных растворов едкого натра на препарат целлюлозы растворить любой процент целлюлозы.

⁶ C. Schwalbe, Jahresbericht 1925 des Vereins der Zellstoff- und Papier.-Chemiker und Ingenieure, стр. 81 (1926).

⁷ H. Jentgen, Kunststoffe 1, 165 (1911); Schwalbe-Sieber, стр. 221; изменение метода определения см. у Waentiga, Zellstoff u. Papier 2, 16 (1922); P. F. 24, стр. 689 (1926); ср. также отчет комиссии по выработке метода определения α -целлюлозы (Schwalbe, Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe, стр. 30).

горячим разбавленным раствором уксусной кислоты, хорошо промывают горячей водой, высушивают и взвешивают. Зная количество золы в препарате можно определить и содержание бензольной α -целлюлозы.

Продукт, перешедший в фильтрат, носит название β - и γ -целлюлозы (ср. Швальбе-Зибера, стр. 222). Препарат, осажденный из фильтрата, несомненно содержит целлюлозу А. Однако до настоящего времени это предположение экспериментально не доказано, поэтому мы воздерживаемся пока от воспроизведения этих определений.¹

Определение баритовой стойкости. Учитывая ряд недостатков и неточностей, связанных с применением вышеописанного метода определения α -целлюлозы, Швальбе и Беккер² предложили для определения химически устойчивой целлюлозы применять вместо едкого натра баритовую воду. Они основывались при этом на интересном наблюдении Толленса и его сотрудников³ о том, что продукты разрушения целлюлозы переходят из препаратов целлюлозы в раствор при действии горячих растворов извести, при чем целлюлоза при этом не повреждается; Швальбе и Беккер подтвердили это и для баритовой воды.⁴

3 г вещества кипятят осторожно с 100 см³ насыщенной баритовой воды, в течение 4-х часов, в эрленмейеровской колбе (емкостью 250 см³), снабженной вертикальной трубкой вместо обратного холодильника. Затем раствор отфильтровывают через асбест в тигле Гуча, осадок промывают горячей водой, 1%-ным раствором соляной кислоты и, в заключение, холодной водой, высушивают, взвешивают и сжигают для определения содержания золы. Разница в весе дает количество беззольной барито-устойчивой целлюлозы. В нижеприводимой таблице, взятой из книги Швальбе-Зибера,⁵ имеются данные о содержании α -целлюлозы и ее баритовой устойчивости.

к) Определение медного числа

Для определения содержания в целлюлозе веществ, обладающих восстановительной способностью, Швальбе⁶ выработал метод, который основывается на общей для большинства сахаристых веществ способности восстанавливать фелингову жидкость. При проведении этого метода необходимо учитывать тот факт, что препараты целлюлозы нерастворимы в применяемом растворе и поэтому не имеется никакой уверенности в том, что все восстанавливающие вещества будут равно-

мерно участвовать в реакции. Необходимо также принять во внимание, что к действию этого реагента⁷ не остается индифферентной и сама целлюлоза, что может

ТАБЛИЦА 22

Сравнение содержания α -целлюлозы и баритовой стойкости различных древесных целлюлоз

	α -Целлюлоза в %	Баритовая стойкость в %
Натровая целлюлоза	88,6	96,0
Древесная целлюлоза, полученная по способу Митчерлиха	90,5	84,4
Древесная целлюлоза, полученная по способу Риттер-Кельнера	86,9	82,2
То же	80,7	77,8
Облагороженная древесная целлюлоза	90,6	87,7
Хлопковая целлюлоза	98,8	97,8

¹ M. Bray и T. Andrews, Ind. Eng. 15, 377 (1923).

² C. Schwalbe и E. Becker, Zellstoff u. Papier 1, 100 (1921); Schwalbe, Zellstoffchemische Abhandlungen 1, 115 (1921).

³ J. Murumow, J. Sack и B. Tollens, B. 34, 1427 (1901).

⁴ C. Schwalbe и E. Becker, J. pr. 100, 31 (1920).

⁵ Schwalbe-Sieber, стр. 227.

⁶ C. Schwalbe, Z. Angw. 23, стр. 924 (1910); 40, стр. 444 (1927); Schwalbe, стр. 625; Schwalbe-Sieber, стр. 230.

⁷ Cp. W. Weltzien и K. Nakamura, A. 440, 300 (1924).

вызвать известные неточности в определении. Все же метод этот оправдал себя на практике, так как при соблюдении всех постоянных условий проведения определения можно для различных препаратов целлюлозы получать приблизительно сравнимые результаты. После того, как Гессом и его сотрудниками было доказано существование модификации целлюлозы, растворимой в щелочах, Вельцин и Накамура¹ применили метод Швальбе и для целлюлоз, растворимых в щелочах, при чем в этом случае особенно необходимо обратить внимание на вышеприведенные ограничения.

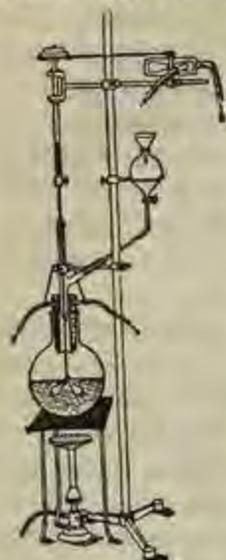


Рис. 27.

Определение медного числа целлюлозы, нерастворимой в щелочах, по Швальбе.² 2—3 г воздушно-сухого материала нагревают до кипения в круглодонной колбе (объем 1500 см³) с 250 см³ воды при перемешивании. Для этой цели рекомендуется применять аппаратуру, предложенную Швальбе (см. рис. 27). Как только вода закипит, к раствору, через капельную воронку, приливают нагретую до кипения фелингову жидкость, которая готовится смешением 50 см³ раствора медного купороса (растворяют 138,6 г медного купороса в 2 л дистиллированной воды и профильтровывают через льняной фильтр) и 50 см³ щелочного раствора сегнетовой соли (162 г сегнетовой соли и 20 г едкого натра растворены в 2 л воды и раствор отфильтрован через асбест на тигле Гуча). Колба и капельная воронка промываются затем 50 см³ горячей дистиллированной воды. После того, как раствор в круглодонной колбе закипит, нагревание продолжают при помешивании в течение 15 минут. Затем отнимают горелку, прекращают перемешивание, снимают треножник и отделяют

горячую круглодонную колбу от холодильника. Холодильник и мешалку промывают и смывают находящийся на них раствор в ту же колбу.

Все содержимое колбы быстро отфильтровывают через бюхнеровскую воронку, диам. 7 см (фильтрация производится через 2 слоя фильтровальной бумаги Шлейхера и Шюлля № 594), и промывают осадок горячей дистиллированной водой до тех пор, пока не будет удален весь фелингов раствор, т. е. когда в промывных водах уже не содержится меди³ (проба желтой кровяной солью). Для отделения выделившейся закиси меди от целлюлозы, осадок переносят из воронки в фарфоровую чашку и воронку промывают 6,5%-ной азотной кислотой (раствор сливают в чашку). После непродолжительного нагревания на водяной бане закись меди растворяется, раствор отфильтровывают через бюхнеровскую воронку, для удаления нерастворившейся меди остаток промывают на фильтре концентрированным раствором аммиака (иногда промывают теплым раствором аммиака), который синее, и затем 1/2%-ным раствором соляной кислоты до тех пор, пока в фильтрате уже не будет меди (проба с желтой кровяной солью); обработку концентрированным раствором аммиака приходится иногда повторять.

Для выделения меди зеленый или желтовато-зеленый фильтрат выпаривают сначала в фарфоровой чашке, остаток растворяют в разбавленной азотной кислоте и определяют медь электролитическим путем. При определении медного числа в древесных целлюлозах необходимо удалить органические вещества, которые могут мешать при электролизе, осторожным прокаливанием.⁴ Медным числом Швальбе называют количество меди в г, восстановленных 100 г сухого целлюлозного препарата.

¹ W. Weltzien и K. Nakamura, A. 440, 290 (1924).

² Этот метод предложен также для анализа хлопка Американским химическим обществом.

³ Если закись меди проходит через фильтр, то необходимо прибавить инфузорию землю. Ср. Schwalbe-Sieber, стр. 231, 234.

⁴ Schwalbe-Sieber, стр. 232.

По наблюдениям Швальбе, даже те препараты целлюлозы, которые не содержат продуктов гидролиза, адсорбируют из холодного фелингова раствора медь, притом в тем большем количестве, чем больше степень набухания исследуемого препарата целлюлозы. Количество меди в г, адсорбированной 100 г сухого целлюлозного препарата, Швальбе называет целлюлозным числом. Если хотят определить количество меди, которое действительно соответствует продуктам гидролиза, то из определенного медного числа необходимо вычесть целлюлозное число, при чем получают так называемое „исправленное медное число“. Более просто производится определение медного числа по Хеггунду,¹ который предложил определять закись меди обработкой серноокислой окисью железа с последующим титрованием образовавшейся закисной соли железа марганцовокалиевой солью. Так как при этом определяется только закисная медь, то адсорбция двухвалентной меди не играет роли, и никаких поправок вводить не приходится.

Определение целлюлозного числа.² 2—3 г воздушно-сухого материала смешивают с 250 см³ холодной дистиллированной воды, прибавляют 100 см³ фелингова раствора (капельная воронка споласкивается 50 см³ воды) и раствор оставляют стоять на 45 минут при комнатной температуре при периодическом взбалтывании. Раствор отфильтровывают на бюхнеровской воронке через двойной фильтр и осадок промывают 1000 см³ холодной и затем горячей водой. Адсорбированную целлюлозой окись меди определяют по вышеописанному методу.

Определение медного числа для целлюлозы, растворимой в щелочи, по Вельцину-Накамура. Метод основывается на том, что целлюлоза, растворимая в щелочи (в 2-н. растворе едкого натра), переводится в нерастворимое медное соединение (см. стр. 194), которое противостоит разрушающему действию горячего раствора едкого натра, в то время как примеси или продукты разрушения, адсорбированные осадком (что преимущественно и имеет место) или находящиеся в растворе, реагируют с окисью меди. 0,4 г вещества растворяют возможно быстро при взбалтывании в 10 см³ 3-н. раствора едкого натра в круглодонной колбе иенского стекла, емкостью в 500 см³, при чем необходимо избегать нагревания. После растворения прибавляют 50 см³ фелингова раствора, приготовленного следующим образом: 124,12 г сегнетовой соли растворяют в минимальном количестве теплой воды, затем прибавляют насыщенный водный раствор сульфата меди (24,97 г сульфата меди в 130 см³ воды) и раствор разбавляют до 500 см³; 10 см³ этого раствора разбавляют едким натром до 50 см³, чтобы получился 2-н. раствор щелочи; напр., к 10 см³ 3-н. раствора прибавляют 5 см³ 12-н. раствора едкого натра и разбавляют водой до 50 см³. После прибавления к раствору целлюлозы щелочного раствора меди быстро выделяется медно-щелочное соединение целлюлозы в виде голубого студня. Содержимое колбы перемешивают в течение 15 минут при комнатной температуре в аппарате, изображенном на рис. 28. Затем колбу переносят на глицериновую баню, предварительно нагретую до 150°, и держат ровно 5 минут при температуре кипения (температура кипения 2-н. раствора едкого натра 104°). Затем быстро охлаждают, при чем углевод и соль окиси меди переходят в раствор, и центрифугируют. Часть гидрата окиси меди, оставшаяся нерастворенной, и остатки углевода легко растворяются при промывке осадка 10 см³ щелочного раствора сегнетовой соли (фелинг II). Раствор промывают

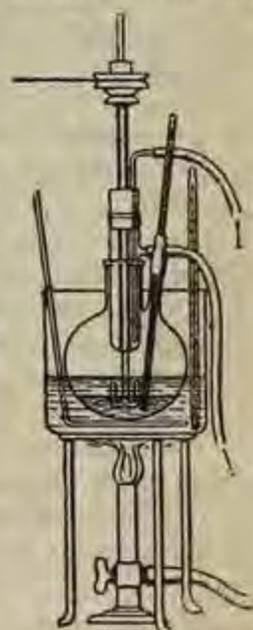


Рис. 28.

¹ E. Hagglund, P. F. 17, стр. 301 (1919).

² Рекомендуется Американским химическим обществом.

водой, оставшуюся в центрифуге закись меди растворяют в разбавленной азотной кислоте и определяют медь электролитическим путем. Вместо центрифугирования закись меди можно собирать и в тигле Гуча.

л) Определение реакционной способности препаратов целлюлозы

Химическая активность препаратов целлюлозы зависит от целого ряда иногда трудно определяемых факторов, из которых главную роль играет, наряду со смачиваемостью, зависящей от присутствия кутикулярных веществ, степень набухания, т. е. состояние внутренней и внешней поверхности. В виду тесной связи между реакционной способностью, которую можно рассматривать как скорость химического воздействия, и степенью набухания препаратов целлюлозы—определение реакционной способности производится путем определения степени набухаемости. Это предположение доказывает Швальбе, исходя из факта большей реакционной способности набухшего (мерсеризованного) хлопка при гидролизе разбавленной серной кислотой по сравнению со скоростью гидролиза ненабухшего целлюлозного волокна.¹ Поэтому, для определения реакционной способности, Швальбе² рекомендует производить гидролиз теплым разбавленным раствором серной кислоты.

Для проведения этого определения, исследуемый препарат гидролизуют при определенных условиях горячим раствором разбавленной серной кислоты и количество продуктов гидролиза определяют по медному числу. Полученное медное число называется гидролизным числом. Гидролизное число находится в тесной связи с целлюлозным числом, которое зависит также от коллоидо-химических свойств (степени набухания, свойств поверхности).³ 2—3 г воздушно-сухого материала смешивают в круглодонной колбе (см. рис. 27) с 250 см³ 5%-го раствора серной кислоты, перемешивают при нагревании и после начала кипения продолжают нагревать ровно 15 минут. Затем нейтрализуют едким натром (10 г едкого натра растворены до объема 25 см³). Бернарди⁴ рекомендует продолжать перемешивание и дальше, прибавляя несколько капель раствора фенол-фталейна, для того чтобы определить, насколько равномерно едкий натр смешивается с целлюлозой. Затем прибавляют 100 см³ горячего фелингова раствора и производят определение медного числа по описанному методу (специальные методы характеристики препаратов целлюлозы и, в первую очередь, степени чистоты целлюлозы см. у Швальбе-Зибера, стр. 244).

Американское химическое общество дает следующие константы для характеристики степени чистоты и реакционной способности чистой стандартной хлопковой целлюлозы:⁵ золы 0,26%, целлюлозы 99,84%; медное число 0,17; целлюлозное число 0,28; гидролизное число 2,9.

м) Точные методы характеристики препаратов целлюлозы

В отличие от всех вышеприведенных методов, имеющих большей частью лишь условное значение, в последнее время разработан ряд методов, которые вполне точно характеризуют физические и химические свойства препаратов целлюлозы.

¹ Я все же не думаю, что для химических изменений препаратов целлюлозы существует такая полная параллельность. Сравнение ацетолита мерсеризованной и немерсеризованной целлюлозы показало, что мерсеризованная целлюлоза реагирует медленней (не очень значительно, но все же заметно).

² С. Schwalbe, Z. Angw. 23, 924 (1910); Schwalbe, стр. 625; Schwalbe-Sieber, стр. 217.

³ Более детальные сведения об определении степени набухания см. С. Schwalbe и G. Feldtman, Wchbl. Papierfabr. 56, 251 (1925); P. F. 23, стр. 589 (1925); см. также Schwalbe, Koll. Z. 39, 178 (1926).

⁴ G. Bernardy, Z. Angw. 30, 260 (1926).

⁵ Ср. доклад Н. Jentgen'a в Faserstoffe und Spinnpflanzen 6, 1 (1924).

К этим методам относятся: просвечивание образцов целлюлозы рентгеновскими лучами и определение двойного лучепреломления, а также определение удельного вращения в медноаммиачном растворе.

1. При помощи рентгеновского метода можно, благодаря отчетливо видимой интерференции, определить кристаллическое строение препарата, являющееся характерным для целлюлозы, а также приблизительно определить взаимное расположение кристаллитов, которое также является характерным для различных волокон и препаратов целлюлозы. Однако при помощи рентгеновского метода нельзя определить, содержатся ли в исследуемом препарате примеси или нет, так как целлюлозные волокна, одревесневшие и неодревесневшие, дают рентгенограммы,¹ совпадающие в пределах ошибки. О технике таких определений см. ниже, в главе, посвященной технике рентгеноспектроскопии целлюлозы.

2. Определение коэффициента преломления дает характерные для препаратов целлюлозы константы,² которые дают возможность отличить одревесневшие волокна от неодревесневших. Изучение явления двойного лучепреломления дает возможность приблизительно определить и расположение кристаллитов. Однако до настоящего времени все еще не выяснено, как велика точность подобных определений, например, степени одревеснения.

3. Поляриметрическое исследование препаратов целлюлозы в медноаммиачном растворе дает возможность определить с большой точностью присутствие примесей. Препараты целлюлозы, подвергнутые определенным операциям очистки, обладают постоянным удельным вращением в медноаммиачных растворах, которое определенным образом зависит от концентрации меди и целлюлозы. Удельное вращение очень чувствительно к присутствию примесей, так, например, оно уменьшается ($- \rightarrow +$) в присутствии продуктов гидролиза (образовавшихся при перебелке), в присутствии же пектиновых веществ значительно увеличивается. Опыт показывает, что при повторной тщательной очистке удельное вращение препаратов становится постоянным и по величине соответствующим тем препаратам, которые, в виду хорошей кристаллизации их уксуснокислых эфиров, мы считаем химически чистыми и однородными. Поляриметрический метод нельзя применять для характеристики физического состояния препаратов целлюлозы. Оказывается, что величина мицелл в препаратах, растворенных в медноаммиачном растворе, не влияет на удельное вращение (ср. стр. 200 и след.). Эта характерная особенность дает возможность исследовать отдельно вопросы физического и чисто химического состояния препаратов целлюлозы (более детальные сведения о применимости этого метода см. стр. 192).

Эти три метода исследования целлюлозы взаимно дополняют друг друга. Можно надеяться, что в ближайшее время они будут применяться для характеристики целлюлозных волокон, так как они свободны от целого ряда ошибок, свойственных другим методам. Эти точные методы должны найти особенное применение при проверке различных методов очистки и анализа препаратов целлюлозы.

н) Характерные признаки целлюлоз различного происхождения и различной предварительной обработки

Для быстрого определения происхождения целлюлозы применяют преимущественно микроскопическое исследование и измерение длины волокон. Так, например, лубяные волокна обладают значительно большей длиной, чем хлопковые.

Целлюлозные волокна различаются также по величине и расположению кристаллитов. Хотя в настоящее время еще отсутствует систематическая обработка этих соотношений, но все же мы можем сделать более или менее

Центр. обл. ОМО-КИ

И. Ш. Болдырева

¹ R. Herzog и W. Jancke, В. 53, 2162 (1920).

² A. Frey, Koll. В. 23, 40 (1926).

обоснованные предположения. Кристаллиты волокон рами расположены параллельно оси волокна, а кристаллиты хлопка спиралевидно. Это доказывается рентгенограммами, так, например, рами (а также лен и конопля) дает довольно резкую точечную диаграмму (диаграмму волокна), а хлопок дает рентгенограмму, в которой интерференционные пятна растянуты по кругам (получается подобие рентгенограмм Дебай-Шерера). Количественное определение явления двойного лучепреломления также характеризует расположение кристаллитов.¹ Наконец, микроскопическое изучение фигур разъедания также позволяет определить расположение кристаллитов в волокне (ср. стр. 13—14 и таблицу I и I-a). По величине кристаллитов можно различать отдельные виды волокон. Герцог и Крюгер² на основании определения скорости диффузии нитроцеллюлозных растворов вывели заключение, что кристаллиты древесной целлюлозы значительно меньше, чем хлопковой, однако эти данные являются пока недостаточно надежными. Для определения величины кристаллитов более надежным является непосредственное микроскопическое изучение фигур разъедания. Судя по полученным при этом данным, кристаллиты рами значительно крупнее кристаллитов хлопка.³

Для определения происхождения волокон можно применять также и отношение их к красителям. Хотя и в настоящее время мы все еще недостаточно детально знаем о сущности процесса окрашивания хлопка, но все же физическое строение волокна играет, по видимому, определенную роль.

Этим, очевидно, объясняется и тот факт, что А. Герцог⁴ мог различать волокна льна на основании различного отношения к растворам красителей или солей.

Если исследованию подвергается не химически чистая целлюлоза, то имеется возможность качественно определить содержащиеся в волокне примеси и вывести заключение о происхождении волокна.

Для одревесневших волокон характерны цветные реакции с раствором сернокислого анилина или раствором флороглюцина в соляной кислоте. Наличие желтого или красного окрашивания является в данном случае характерным для присутствия лигнина. Для джута характерной реакцией по данным Кросса и Бивена⁵ является пурпурово-красная окраска после последовательной обработки хлором (отваренное, влажное волокно подвергают действию хлора в течение 5—10 минут) и нейтральным раствором сульфита натрия после полной отмычки хлора. (Ср. также и другие цветные реакции на лигнин, стр. 113).

Для целлюлозы, содержащей большее количество пектиновых веществ, как, например, для лубяных волокон, характерна реакция, предложенная Колбом.⁶ Льняная пряжа, содержащая еще пектиновые вещества, окрашивается разбавленным раствором аммиака в желтый цвет, и только тщательно отбеленная пряжа (ср. стр. 156) остается при этом бесцветной.

Для различения древесных целлюлоз, полученных по различным техническим способам, можно также применять цветные реакции.⁷ Швальбе⁸ рекомендует применять цветную реакцию, основывающуюся на различном содержании смол в древесных целлюлозах, полученных по различным методам (действием уксусного ангидрида и серной кислоты).

¹ A. Frey, J. Bot. 65, 209 (1926).

² R. Herzog и D. Krüger, P. F. 23, 768 (1925).

³ K. Hess и G. Schultze, A. 456, 61 (1927); K. Hess, P. F. 25, 541 (1927).

⁴ A. Herzog, Z. F. I. 4, 12 (1905); 7, 183 (1908); ср. A. Herzog, Die Unterscheidung von Baumwolle u. Leinen (1904); ср. также A. Herzog, Die Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser (1926).

⁵ C. Cross и E. Bevan, стр. 95.

⁶ J. Kolb, Bl. M. 38, 924 (1868); ср. также Tassel, Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 4, 127 (1900).

⁷ Klemm, реф. у Schwalbe, стр. 608.

⁸ C. Schwalbe, Wchbl. f. Papierfab. 36, 2640 (1906).

Беленую и небеленую целлюлозу в свете кварцевой лампы¹ можно хорошо различать по различной флуоресценции.² Небеленая целлюлоза флуоресцирует с фиолетовым, а отбеленная со слабо зеленовато-голубым цветом. Отбеленная сульфитная и натронная целлюлоза флуоресцируют одинаково. Небеленая натронная целлюлоза флуоресцирует с коричневым цветом и поэтому может быть отличена от небеленой сульфитной целлюлозы. Наличие фиолетовой флуоресценции объясняется авторами присутствием инкрустов. Гернгросс³ считает, что причиной фиолетовой флуоресценции являются нецеллюлозные примеси, находящиеся в камбиальном слое дерева. Это мнение он обосновывает тем фактом, что камбиальная ткань, выделенная из свежесрубленного елового ствола, флуоресцирует так же интенсивно, как и полученная из ели небеленая сульфитная целлюлоза.

Для распознавания искусственного шелка применяют, на ряду с микроскопическим исследованием⁴ и исследованием способности к окрашиванию отдельными красителями,⁵ также и определение примесей, которые получаются в результате производственного процесса, и следы которых всегда удерживаются в волокне. Так, например, по данным Сюверна,⁶ нитратный шелк можно определить по присутствию небольших количеств нитрогрупп при помощи пробы с дифениламином (синее окрашивание); вискозный шелк отличаются от медноаммиачного шелка по количеству восстанавливающих веществ по Швальбе (количество этих веществ в вискозном шелке всегда больше). Более надежным является, однако, предложенный Швальбе⁷ метод обработки теплым феллиновым раствором; обработанный таким образом медноаммиачный шелк после отмычки реагентов дает голубовато-зеленое окрашивание (вследствие образования меднощелочного соединения целлюлозы), на вискозном же шелке получается красновато-желтый налет. Нитрошелк дает красновато-коричневый налет.⁸ По данным Гетце,⁹ однопроцентный аммиачный раствор азотнокислого серебра при нагревании окрашивает вискозный шелк в темнокоричневый цвет (выпадение коричневого коллоидного серебра в результате восстановления), а медноаммиачный шелк остается неокрашенным. Сера, содержащаяся в качестве примеси в вискозном шелке, может также служить для характеристики, так как при кипячении с оловом и соляной кислотой выделяется сероводород, который может быть легко обнаружен при помощи свинцовой бумажки.

II. Растворение и осаждение целлюлозы

I. Мицеллярная теория Негели

70 лет тому назад ботаник Негели¹⁰ создал на основании подробного изучения крахмала гипотезу строения организованных веществ; эта теория была впоследствии полностью подтверждена; с ее помощью было создано представление о физической структуре естественных целлюлозных волокон.

Негели предполагал, что организованные вещества, напр., зерна крахмала, целлюлозные волокна, белковые вещества и т. п. не состоят непосредственно

¹ Кварцевая лампа фирмы Напан.

² S. Lewis, Soc. Dy. 34, 167 (1918); 37, 201 (1921); 38, 76, 99 (1922); 40, 29, 111 (1924); H. Kirmrentner, E. Schlumberger и W. Kippe, P. F. 24, 106 (1926); реф. Cell. 7, 8 (1926); O. Gerngross, P. F. 25, 49 (1927); ср. также Z. Angw. 41, 50 (1928).

³ E. Hägglund и T. Johnson, Z. Angw. 40, 1101 (1927); 41, 51 (1928).

⁴ F. Reinthaler, Die Kunstseide (1926) и K. Götz, Seide 32, 99 (1927).

⁵ Более детальные указания см. Heermann, Färberei- und Textilchemische Untersuchungen, стр. 23 (1923).

⁶ K. Süvern, Die künstliche Seide, 1 изд., стр. 115, 117 (1900); 4 изд., стр. 646.

⁷ C. Schwalbe, F. Z. 18, стр. 273 (1907); реф. Schwalbe, стр. 603.

⁸ Ср. сволку, приведенную у Reinthaler'a, Die Kunstseide, стр. 126 (1926).

⁹ K. Götz, Mellands Textilberichte 6, стр. 769 (1925); Rhodes, T. Inst. 17, стр. 75 (1926).

¹⁰ C. v. Nägeli, Stärkekörner (1858); Beobachtungen über das Verhalten des polarisierten Lichtes gegen pflanzliche Organismen, S. Bayr. 1, 307 (1862); Theorie der Gährung, München, стр. 98 и след. (1879).

из молекул, а построены из групп молекул, для которых он ввел термин мицелла (*micellum* — мицелла, уменьшительное от слова *mīca* — крохи). Изучая двойное лучепреломление подобных веществ, Негели сделал вывод, что мицеллы имеют кристаллическое строение.

Особенно ясно проявляется связь молекул в мицеллах при растворении. Согласно Негели растворитель не может ослабить связь молекул в мицелле; в лучшем случае растворитель лишь отделяет мицеллы друг от друга; при этом он проникает сперва между мицеллами, следствием чего является набухание, и затем окончательно отрывает мицеллы друг от друга; при этом образуется раствор, названный Негели мицеллярным раствором. Растворы эти можно противопоставить настоящим молекулярным растворам, в которых вещества, напр. тростниковый сахар в воде, диспергированы до химических молекул.

На гипотезах Негели построены основные положения коллоидной химии.¹ По мере ее развития, предположения Негели получали все больше признание² и постепенно были перенесены с организованных веществ на всю область коллоидо-химических явлений.

Правда, для частиц, имеющих в подобных растворах, привился более употребительный термин „коллоидные частицы“. При этом остается неразрешенным вопрос о структуре частиц, т. е. о их строении из отдельных химических молекул. Мекленбург³ и Зигмонди⁴ ввели представление о так называемых первичных частицах, при чем опять остается невыясненным, являются ли они отдельными химическими молекулами или группами ассоциированных молекул в смысле Негели. Первичные частицы противопоставляются вторичным, которые образуются соединением первичных частиц; они проникаемы в отношении растворителя, т. е. содержат внутри растворитель.

Значительное углубление наших знаний об агрегатном состоянии твердых веществ, явившееся результатом применения рентгеновского анализа, привело к более отчетливому представлению о молекулах твердых и коллоидальных веществ. Опытные данные, полученные при исследовании многочисленных веществ, доказали правильность предположения, давно уже применяемого и серьезно обоснованного⁵ в химии углерода, а именно, что представление о молекулах (в смысле Авогадро), существующих в парообразном и жидком или же растворенном состояниях, может быть перенесено и на агрегатное состояние твердых веществ, т. е. что эти молекулы существуют также и в твердом агрегатном состоянии.

Вейсенберг,⁶ которому мы обязаны глубоким теоретическим проникновением в эту область, называет группы атомов, соответствующие молекулам Авогадро в твердом агрегатном состоянии, не молекулами, а микрокрипчиками (острова, динады). Они точно определяются симметрией твердого агрегатного состояния (кристаллической формой). Он приходит затем к формулировке, совпадающей с химическим восприятием того же состояния: „микрокрипчики“ кристаллов в различных модификациях не представляют собою каких-либо новых атомных конфигураций, но предсуществуют уже в парообразном или растворенном состоянии. Материя оказывается химически и структурно единообразной во всех агрегатных состояниях.

Мы считаем обоснованным применение того же понимания молекул в настоящем изложении. Если бы целлюлозные мицеллы смогли быть расщеплены при каких-либо воздействиях на более мелкие единицы, то эти последние могли бы быть обозначены, как целлюлозные молекулы.⁷

Для разбираемых природных веществ наиболее важны, с точки зрения гипотезы Негели, два ряда вопросов: вопросы, касающиеся кристаллической природы мицелл и вопросы, касающиеся молекул, из которых построены мицеллы. Обе проблемы до настоящего времени являются главной темой исследований и разрабатываются как физико-химическими, так в последнее время и препаративными методами. Одной из важнейших проблем химии наших дней является выяснение величины химической молекулы природных коллоидов. Лишь после исчерпывающего разъяснения этих вопросов вещества эти, столь важные в смысле изучения природы и для техники, смогут быть получены синтетическим путем.

¹ R. Zsigmondy, *Ph. Ch.* 98, 15 (1921); 124, 145 (1926).

² Ср. напр. R. Zsigmondy, там же; C. Steinbrinck, *Biol. Zbl.* 45, 1 (1925); A. Frey, *Bot.* 44, 564 (1926) и статью Каца в этой книге.

³ W. Mecklenburg, *Z. a. Ch.* 74, 262 (1912); 64, 368 (1909); 84, 122 (1913).

⁴ R. Zsigmondy, *I. c.*, стр. 30, *Z. Angew.* 35, 449 (1922).

⁵ Напр., R. Willstätter, *Z. Angew.* 32, 331 (1919).

⁶ K. Weissenberg, *Z. El. Ch.* 32, 474 (1926).

⁷ См. напротив у R. Herzog, *Naturw.* 14, 952 (1926).

С точки зрения Негели а priori возможна такая химическая структура мицеллы, при которой составляющие ее отдельные химические молекулы не могут быть отделены друг от друга простым растворением в каком-нибудь растворителе. Но многие химики-органики склонялись к мысли, что мицеллы сами являются химическими молекулами. Господствовало представление, по которому своеобразные свойства растворов этих веществ объяснялись большой величиной отдельных молекул, при чем была допущена отнюдь недоказанная предпосылка о тесной связи величины молекулы с ее растворимостью.

Хотя в отдельных случаях это представление действительно может быть оправдано (так, напр., гемоглобин¹ наверно состоит из отдельных очень больших химических молекул, при чем каждая из них является типичной коллоидной частицей), но все же в настоящее время на основании многообразного опытного материала склоняются больше к предположению, что большинство изученных природных веществ подобного рода построено не из отдельных химических макромолекул, но, согласно Негели, из молекул, соединенных в мицеллы; величина самих молекул предполагается значительно меньшей, чем величина мицелл.

Первым природным коллоидом, для которого было найдено подтверждение мицеллярного строения в смысле Негели, была целлюлоза; в подходящих растворителях при подходящей концентрации удалось разделить коллоидные частицы некоторых производных целлюлозы, соответствующих химически неизменной целлюлозе, до химических молекул.² Величина молекулы этих производных целлюлозы (а следовательно и самой целлюлозы) соответствует, повидимому, величине нормального глюкозана (ангидрида глюкозы); см. в главе о строении.

Мономолекулярная дисперсная форма, при подходящих условиях, напр., при увеличении концентрации или же самопроизвольно после нескольких дней стояния раствора (явление старения), вновь переходит в мицеллярную или мицеллярно-подобную форму. Предположение Негели о построении коллоидных частиц из отдельных молекул вполне оправдывается для этих растворов.

Так как целлюлозные молекулы оказались очень небольшими (молекулярный вес = 162), то необходимо предположить, что в одной мицелле соединено много молекул, т. е. целлюлозная мицелла значительно крупнее целлюлозных молекул.

За последнее время значительно разъяснен также вопрос о кристаллической природе мицелл.

Негели предполагал, что на основании двойного лучепреломления организованных веществ можно судить об их кристаллическом строении. Он считал мицеллы мелкими кристалликами, величина которых лежит вне пределов микроскопической идимости. Но только работы Амбронна³ и его учеников доставили экспериментальные доказательства правильности выводов Негели, и стало возможным более точное представление об анизотропно-кристаллическом строении природных целлюлозных волокон. Успехи, достигнутые преимущественно при помощи рефрактометрических измерений, получили полное подтверждение при применении рентгенографического метода,⁴ так что в настоящее время нельзя сомневаться в кристалличности целлюлозы.

Были также сделаны попытки определения кристаллической симметрии целлюлозы оптическими методами,⁵ но до сих пор этим способом не получены решающие результаты; вероятнее всего в данном случае имеется ромбическая

¹ Cp. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3 изд., стр. 381.

² K. Hess и G. Schulze, A. 448, 99 (1926); A. 455, 81 (1927); ср. также K. Hess, N. 14, 435 (1926); K. Hess и R. Stahn, A. 450, 33 (1926).

³ H. Ambronn, Koll. Z. 18, 90, 273 (1916); 20, 173 (1917).

⁴ P. Scherrer в книге Zsigmondy, Kolloidchemie, изд. O. Spamer, Лейпциг, стр. 408 (1920); R. Herzog и W. Jancke, B. 53, 2162 (1920).

⁵ C. Steinbrinck, Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinlande 47, 8 (1891); A. Frey, J. Bot. 65, 203/204 (1926); H. Ambronn, Koll. Zeit. 13, 204, 205; Diss. Jena, стр. 26 (1914); M. Polanyi, Ztschr. Physik 7, 155 (1921); № 9, 288 (1921).

симметрия. Также не удалось еще определить величину химической молекулы, используя рентгенограммы целлюлозы,¹ так что в этой области до настоящего времени имеются лишь криоскопические определения К. Гесса и Г. Шульце (ср. стр. 268 и след.) (исследовалась кристаллическая ацетилцеллюлоза) и поляриметрическое изучение целлюлозы в медноаммиачном растворе К. Гесса и Е. Мессмера (ср. стр. 192).

Подробное разъяснение обеих основных проблем мицеллярной теории Негели облегчает лучшее понимание химических свойств целлюлозы, чем это было до сих пор.

Мицеллярная теория объясняет бывшее до сих пор загадочным поведение целлюлозы в природных целлюлозных волокнах под действием различных внешних влияний. Склонность целлюлозы и ее производных образовывать мицеллярные растворы, влияние различных внешних факторов на форму мицелл, замечательная неизменность мицелл и сохранение формы в растворителях выше определенного предела концентрации и даже при реакциях замещения, происходящих при соответствующих условиях, — все это причины существования почти неограниченного числа целлюлозных препаратов с различными внешними свойствами, тогда как основными элементами построения мицелл являются всегда одни и те же целлюлозные молекулы, т. е. с химической точки зрения эти препараты целлюлозы идентичны.

Возможность подобных различий имеется не только у препаратов, полученных различными способами из растений, но и у природных целлюлоз различного происхождения. Здесь также наблюдаются большие различия, которые объясняются в настоящее время различием внешней формы мицелл и их расположением в волокне.

Можно провести резкую грань между химическим расщеплением целлюлозы и ее изменениями, основываясь на невозможности перевести целлюлозу и ее производные в состояние молекулярного раствора и на особых свойствах целлюлозных мицелл. Расщепление затрагивает молекулу целлюлозы, так как при этом образуется другое химическое соединение с другими химическими и физическими свойствами; таким образом при значительных химических изменениях целлюлозных молекул мицеллы должны распасться. Лишь при химическом воздействии целлюлоза переходит в другое вещество, а поэтому для других изменений целлюлозы следует подыскать другое название.

Границы подобных изменений целлюлозы определяются достаточно точно при помощи выработанного нами метода идентификации целлюлозных препаратов по вращательной способности в медноаммиачных растворах; таким образом определяется область тех явлений, которые будут описаны в настоящей главе, а именно — изменений целлюлозы при набухании и при растворении; при этом мицеллы взаимно перемещаются, деформируются и перестраиваются, следствием чего являются существенные изменения внешних свойств целлюлозы. Образцы природной целлюлозы и целлюлозные препараты, которые явно различаются лишь в этом отношении, мы обозначим как различные физические состояния целлюлозы.

Так как более резкое разграничение физических и химических изменений целлюлозы стало возможным лишь в последние годы, то нельзя ожидать исчерпывающего описания всех относящихся сюда явлений. Мы опишем сперва лишь основы, при систематической разработке которых можно будет в дальнейшем создать коллоидную химию целлюлозы.

Методы исследования подобных явлений весьма различны, что не следует забывать при разработке этой области. Мы сочли более целесообразным изложить работы, пользующиеся физическим методом набухания и рентгенографическим, отдельно от исследований, имеющих более химико-препаративный уклон. И. Кац (Амстердам) разработал физическую часть в статье о мицеллярной теории набухания.

¹ Ср. R. Herzog, Cell. 6, 39 (1925); H. Mark, B. 59, 2996 (1926).

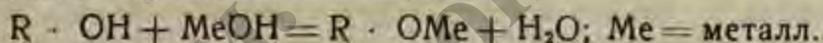
Отдельное изложение этих групп работ оправдывается тем, что результаты обоих направлений не всегда совпадают. Понятно, что при этом неизбежны повторения. Если впоследствии удастся воспринять весь комплекс явлений методически, в виде единого целого, то тогда можно будет избежать этого разбросанного и отчасти параллельного изложения.

2. Действие на целлюлозу гидратов окисей металлов и органических оснований

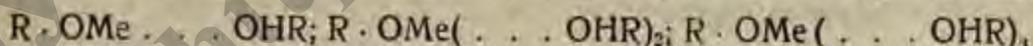
В 1844 г. Мерсер¹ заметил, что в целлюлозе хлопка, после обработки раствором едкого натра определенной концентрации при комнатной температуре, происходят изменения, выражающиеся в укорочении (20 — 25%) и в соответствующем утолщении волокон, в увеличении крепости (40% — 50%), а также в лучшей крашиваемости некоторыми красителями. Позднее выяснилось, что волокно, обработанное таким образом при натяжении, приобретает большой блеск.² Эти свойства целлюлозных волокон, обработанных щелочами, приобрели большое техническое значение в текстильной промышленности, поэтому на обработку целлюлозы щелочами, названную по имени Мерсера — мерсеризацией, издавна обращают очень большое внимание как с технической, так и с научной стороны. Обработка целлюлозы едким натром до сих пор остается предметом непрерывного изучения и обсуждения. При этом старались выяснить как самый механизм реакции, так и происходящие при этом изменения целлюлозы.

а) Попытки выяснения существования химических соединений

Согласно новым воззрениям, мы должны предположить, что причиной указанных изменений должна быть, в конечном счете, способность целлюлозы давать соли с основаниями. Возможно, что целлюлоза реагирует с гидратами окисей металлов аналогично спиртам и полиоксисоединениям, которые, как известно, склонны образовывать алкоголяты:



Алкоголяты легко расщепляются водой на спирт и гидрат окиси металла. Приведенное уравнение не исчерпывает всех реакционных возможностей спиртовых гидроксильных групп по отношению к гидратам окисей металлов. Алкоголяты дают с одной или несколькими молекулами спирта хорошо кристаллизующиеся двойные соединения. В настоящее время этим двойным соединениям приписывают, по Вернеру, строение координационных молекулярных соединений высшего порядка и формулируют их следующим образом:³



Эти формулы показывают, что одновалентный атом металла способен связать до 4 молекул одноатомного спирта. Поэтому в координационных формулах имеется, кроме настоящей алкогольатной связи, еще второй тип связи спиртовых молекул с металлом, который мы назовем связью через присоединение, в отличие от настоящей алкогольатной связи, называемой связью через замещение.

Особенно много кристаллических двойных соединений спиртов с металлическими основаниями получил Геттиг,⁴ в которых компоненты соединены

¹ J. Mercer, ср. у E. Parnell, London (1886), The Life and Labours of John Mercer. При фильтровании раствора едкого натра через несколько слоев батистовой ткани Мерсер наблюдал уменьшение содержания щелочи в фильтрате и систематически проследил это явление. Ср. также W. Crum, Soc. 16, 406 (1863).

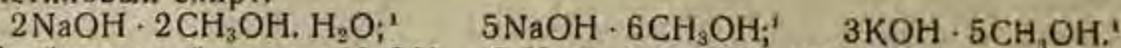
² F. Bowman (1883); ср. F. Bowman, The Structure of the Cotton Fibre, Macmillan and Co. Ltd. London, стр. 218 (1908); H. A. Lowe (1889/1890); дальнейшие подробности у P. Gardner (Kertess), Die Mercerisation der Baumwolle (1898).

³ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, F. Enke, Stuttgart, 2 изд. стр. 42 (1927).

⁴ Chr. Göttig, B. 20, 1907 (1887); B. 21, 561, 1832 (1888); B. 23, 2246 (1890).

между собой повидимому только через присоединение. Полученные Геттигом соединения имеют следующий состав.

Метиловый спирт:

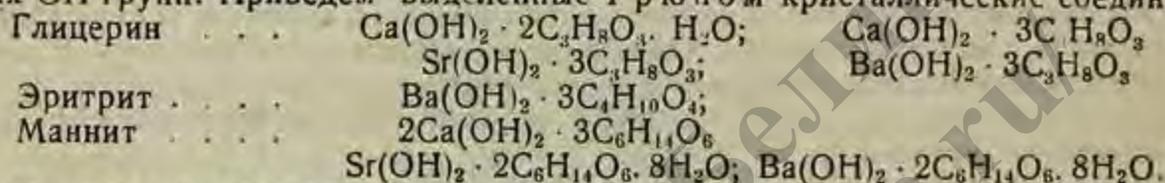


Изобутиловый спирт: $\text{NaOH} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O};^1 \text{NaOH} \cdot 6\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}.^1$

Этиловый спирт: $\text{KOH} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.^2$

Интересно отметить, что даже в случае простейших спиртов несколько молекул спирта может быть связано с одной молекулой гидрата окиси одновалентного металла, будь это комбинированные соединения со связями через присоединение и замещение, будь это, как у Геттига, соединения со связью лишь через присоединение.

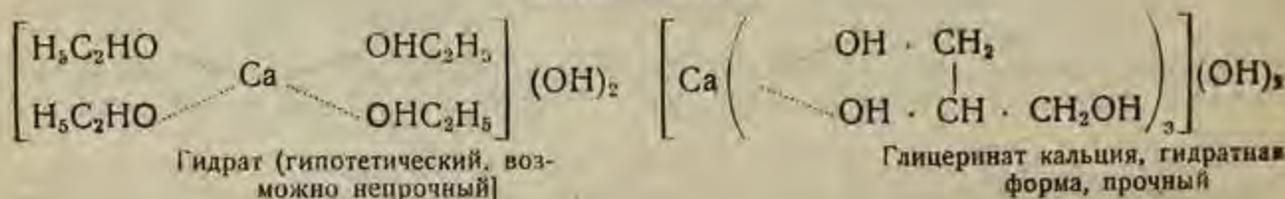
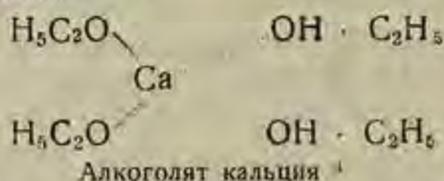
Аналогично ведут себя и многоатомные спирты. Грюн и Хузман³ получили, напр., соединения гидратов окисей металлов с глицерином, эритритом, маннитом и дульцитом; в этом случае также одна молекула металлического основания может связать несколько молекул многоатомного спирта, так что на один атом металла приходится довольно большое число аддитивно присоединенных OH групп. Приведем выделенные Грюном кристаллические соединения:



Грюн приписывает этим соединениям строение комплексных оснований



В этих соединениях также предполагается, следовательно, связь металла с молекулами, напр., с глицерином, при помощи координационных валентностей; щелочноземельные металлы могут при этом связать 6 OH групп, соответственно их координационному числу 6; один атом металла связывает 3 молекулы глицерина (глицерин, следовательно, должен иметь координационное число 2). Возможно, что эти соединения близки по типу к описанным Геттигом продуктам присоединения спиртов к едким щелочам. Эти соединения отличаются от настоящих алкоголятов, образующихся в отсутствии воды; может быть их можно формулировать как гидраты алкоголятов, что видно из следующего сопоставления:



¹ Chr. Gottig, B. 20, 1907 (1887); B. 21, 561, 1832 (1888); B. 23, 2246 (1890).

² Engel, C. r. 103, 156 (1886).

³ A. Grün и J. Husmann, B. 43, 1291 (1910); A. Grün, M. 37, 205 (1916); A. Grün и F. Bockisch, B. 41, 3468 (1908); ср. также de Forstaud, C. r. 110, 859, 904 (1890).

⁴ G. Döby, Z. a. Ch. 35, 9 (1903). Кальций здесь имеет координационное число 4.

Соединения Грюна и Геттига, подобно алкоголятам, расщепляются водой полностью до исходных компонент.

Как и следовало ожидать по аналогии с приведенными полиоксисоединениями, целлюлоза также имеет ясно выраженную склонность соединяться с гидратами окисей металлов. Но в этом случае изучение реакции во всех отношениях труднее, чем в вышеприведенных примерах.

Вследствие нерастворимости целлюлозы реакция между ней и основанием протекает в двух фазах. Благодаря этой двухфазности сглаживаются границы между химическим превращением и явлением распределения вещества, которое мы привыкли всегда наблюдать на границе двух фаз и которое подчиняется законам распределения и адсорбции. По мнению специалистов, работающих в этой области, в настоящее время еще невозможно установить точное различие между обеими формами явления. Проблема эта является предметом ожесточенных споров в самых различных областях. Поэтому, конечно, нельзя ожидать, что в нашем специальном случае может быть дано законченное изложение всех взаимодействий. Мы должны ограничиться тем, что изложим существующие наблюдения и сделаем условно наиболее соответствующие выводы.

Существуют также большие затруднения в суждении о целлюлозе, получаемой обратно после обработки щелочами (гидратцеллюлоза). По аналогии с алкоголями простейших спиртов и полиоксисоединений можно было бы ожидать, так же как и для соединений Грюна, что при гидролизе соединения целлюлозы со щелочью вновь образуются исходные компоненты—гидрат окиси металла и целлюлоза. Но результаты изучения процесса с помощью рентгеновских лучей находятся в противоречии с этой химической точкой зрения. Химические исследования говорят за то, что целлюлоза регенерируется из соединения со щелочью без химического изменения.

Уже Мерсер, который значительно углубил знание этой реакции, предполагал, что целлюлоза соединяется со щелочью, давая алкалицеллюлозу состава $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot Na_2O$,¹ и что после отмывки щелочи образуется гидрат природной целлюлозы, содержащий на одну группу $C_{12}H_{20}O_{10}$ 2 молекулы связанной воды. Позднее были найдены некоторые доказательства существования алкалицеллюлозы подобного состава, но утверждение о содержании гидратной воды после отмывки щелочи не подтвердилось.² Однако до сих пор продолжают называть препарат целлюлозы, полученный после обработки щелочью, гидратцеллюлозой.

Еще в своей основной работе Мерсер наблюдал влияние температуры на реакцию со щелочью: при понижении температуры действие щелочи усиливается (в смысле усиления вышеуказанных явлений). По наблюдениям Мерсера добавление гидрата окиси цинка усиливает мерсеризирующее действие разведенных щелочей.

Вскоре после Мерсера вопросами о составе соединений целлюлозы со щелочами стал заниматься Гладстон.³ Промывая спиртом хлопск, обработанный предварительно раствором едкого натра, он получил препарат состава $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$. Правда, позднее появились сомнения в допустимости подобной обработки спиртом.⁴ Но удивительно, что в опытах, произведенных по другим методам, получались всегда те же соотношения между целлюлозой и щелочью.

¹ Уже Мерсер анализировал алкалицеллюлозу; ср. C. Cross, В. 26, 1092 (1893); ср. также W. Crum, Soc. 16, 406 (1863).

² H. Ost и Westhoff, Ch. Z. 33, 197 (1909); C. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2172 (1907); ср. также Schwalbe, стр. 39.

³ J. Gladstone, Soc. 5, 17 (1852); J. рг. 56, 247 (1852); J. 5, 823 (1852); ср. позднее у Th. Thiele, Ch. Z. 25, 610 (1901).

⁴ Ср. J. Briggs, Ch. Z. 34, 455 (1910); P. Karrer и K. Nishida, Cell. 5, 69 (1924); W. Vieweg, В. 57, 1919 (1924); ср. также также у E. Heuser и W. Niethammer, Cell. 6, 15/16 (1925).

Так, напр., Фивег,¹ в своей известной работе по изучению реакции целлюлозы со щелочью, погружал гигроскопическую вату в растворы едкого натра различной концентрации и определял уменьшение щелочности растворов. Разница в содержании щелочи до и после внесения хлопка пересчитывалась на единицу его веса. Оказалось, что при увеличении концентрации раствора щелочи до 10% поглощение щелочи целлюлозой увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи до 24% поглощение щелочи целлюлозой остается постоянным, при увеличении же концентрации выше 24% поглощение щелочи вновь увеличивается. При 40% концентрации щелочи повидимому вновь происходит задержка в поглощении (ср. рис. 29 на стр. 185, кривую в виде жирной линии). При 16% концентрации NaOH в растворе содержание его в целлюлозе равно приблизительно 13%. Это количество совпадает с содержанием щелочи в соединении Гладстона: $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$.

При 40% концентрации раствора NaOH состав соединения целлюлозы со щелочью приближается к соотношению $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2NaOH$.

Фивег сделал отсюда вывод, что целлюлоза дает с едким натром химические соединения, соответствующие нормальным алкоголятам; из них соединение с 13% NaOH наиболее устойчиво. Фивег приписывает ему формулу алкоголята $C_{12}H_{19}O_{10}Na$.

Опыты Фивега были неоднократно повторены и подтверждены² (ср. рис. 29 на стр. 185); результаты позднейших исследований внесены с соответствующими пометками. В связи с трудностью³ точного воспроизведения условий опытов нельзя, конечно, слишком критически относиться к небольшим отклонениям у различных авторов.

В дальнейшем появилось, однако, не мало работ, отрицающих образование химических соединений при взаимодействии целлюлозы со щелочами. О. Миллер⁴ сделал вывод из своих опытов, аналогичных опытам Фивега, что поглощение едкого натра целлюлозой происходит не вследствие химической реакции, а по законам распределения. Гюбнер и Тельтшер⁵ также отрицают стехиометрическое соотношение при поглощении щелочи. Бриггс⁶ предполагает, что целлюлоза адсорбирует щелочь; адсорбция увеличивается по мере гидратации целлюлозы. Наконец и Тис⁷ не обнаружил стехиометрического соотношения между едким натром и целлюлозой при действии щелочи на целлюлозу.

Но в виду того, что многочисленные исследователи доказали впоследствии правильность выводов Фивега, можно не придавать особого значения этим более старым наблюдениям. Теоретические же возражения против опытов Фивега остаются до сих пор весьма серьезными и достойными внимания.

Существенным аргументом Фивега в пользу образования хотя бы одного химического соединения целлюлозы с едким натром является постоянство содержания щелочи в целлюлозе при изменениях концентрации раствора NaOH

¹ W. Vieweg, B. 40, 3876 (1907); 41, 3269 (1908); 57, 1919 (1924).

² O. Lindemann, Diss., Dresden T. H. (1909); P. Karrer, Cell. 2, 125 (1921); P. Karrer и K. Nishida, Cell. 5, 69 (1924); E. Heuser, Z. Angw. 37, 1010 (1924); Fr. Dehnert и W. König, Cell. 5, 109/111 (1924); E. Heuser и W. Niethammer, Cell. 6, 13 (1925); E. Heuser и R. Bartunek, Cell. 6, 19 (1925); E. Knecht и J. Platt, Soc. Dy. 41, 53 (1925); A. Lottermoser и H. Radestock, Z. Angw. 41, 1510 (1927).

³ О затруднениях ср. P. Karrer и K. Nishida, Cell. 5, 69 (1924); Fr. Dehnert и W. König, Cell. 5, 108/109 (1925); E. Heuser и W. Niethammer, Cell. 6, 13 (1925); E. Heuser и R. Bartunek, Cell. 6, 19 (1925); J. D'Ans и A. Jäger, Cell. 6, 139/140 (1925); E. Knecht и J. Platt, Soc. Dy. 41, 53 (1925); ср. далее S. Liepaloff, Koll. Z. 36, 148 (1925); B. Rassow и M. Wadewitz, J. pr. 106, 266 (1923).

⁴ О. Миллер, Журнал Русского Физ.-Хим. О-ва 37, 361 (1905); Ch. Z. 29, 491 (1905); B. 40, 4903 (1907); B. 41, 4297 (1909); ср. также W. Vieweg, B. 41, 3272 (1908); A. Leighton J. Physical Ch. 20, 32 (1916); R. Joyner, Soc. 121, 2395 (1922); Coward и Spencer, T. Inst. 14, 32 (1923).

⁵ J. Hübner и F. Teltscher, J. Ind. 28, 641 (1909); C. 1909, II, 1284.

⁶ J. Briggs, Ch. Z. 34, 455 (1910).

⁷ F. Thies, F. Z. 24, 393 (1913); C. 1913, II, 1855.

в пределах от 16% до 24%. Фивег и другие исследователи¹ предполагают, что это постоянство является выражением существования химического соединения; в случае адсорбции NaOH целлюлозой или в случае другого рода распределения едкого натра между целлюлозой и водой поглощение щелочи не остановилось бы при молекулярном соотношении. Если нанести на осях координат концентрацию щелочи (абсцисса) и поглощение щелочи (ордината), то ход поглощения выражается в виде так называемой ступенчатой кривой, изображенной на рис. 29; на этой кривой нанесены результаты опытов Фивега и подтверждающих их опытов других исследователей.² Но все же не существует безусловной необходимости истолковывать подобную ступенчатую кривую, как выражение образования химических соединений.

Если в подобной системе могут иметь место одновременно также и адсорбционные явления, то, с одной стороны, несмотря на существование настоящих химических соединений, вовсе не обязательно выражение процесса в виде ступенчатой кривой,³ с другой же стороны исследования Д'Анса и Егера⁴ о зависимости поглощения щелочи системой целлюлоза + NaOH от температуры как будто вообще ставят под сомнение подобное толкование процесса (рис. 29).⁵

Даже исследователи, целиком принимающие гипотезу Фивега о существовании соединения состава $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$, признают, что при действии

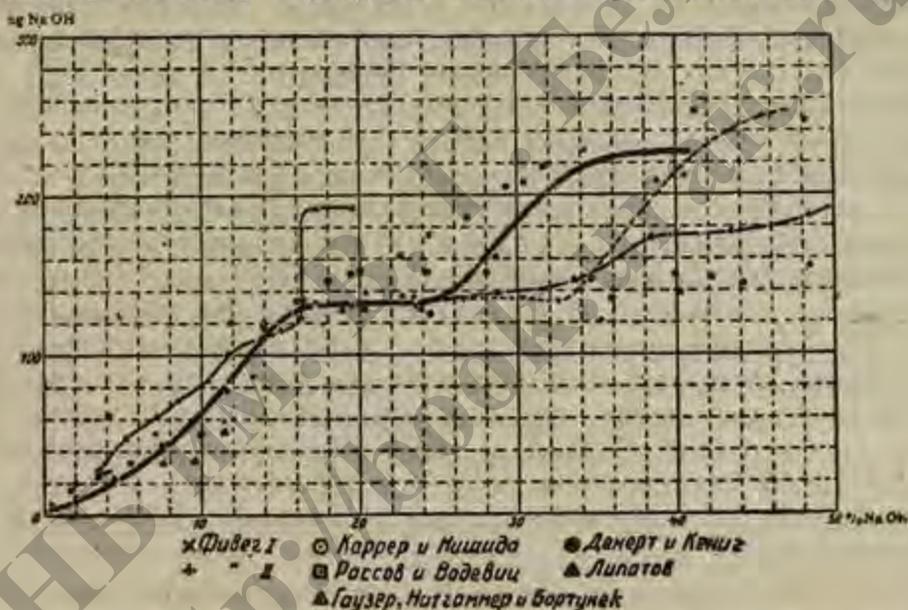


Рис. 29. Зависимость поглощения NaOH хлопком от концентрации щелочи, по Фивегу.

щелочи на целлюлозу играют определенную роль также и адсорбция и распределение. Эти исследователи считают, что щелочь, связанная в количестве сверх необходимого для соединения Гладстона, является адсорбированной щелочью.⁶ Согласно подобному толкованию в исследуемой системе, кроме химического превращения, происходят процессы адсорбции и распределения. Если это так, то непонятно, почему адсорбция начинается лишь после обра-

¹ Напр. P. Karrer, Cell. 2, 125 (1921); Helv. 4, 811 (1921).

² Замечания к кривой Липатова см. на стр. 188.

³ Ср. Wegscheider, Z. Angw. 22, 1972 (1909).

⁴ J. D'Ans и A. Jäger, Cell. 6, 141 (1925); ср. также статью Кэца в конце книги.

⁵ Мы привели это сравнительное сопоставление измерений различных авторов из работы J. D'Ans и A. Jäger, l. c., стр. 139; все концентрации приведены к одному измерению; поглощенная щелочь выражена в мг на 1 г сухой целлюлозы (ордината), концентрация раствора, находящегося в условии реакционного равновесия, в г NaOH на 100 см³ раствора (абсцисса). Кривая Фивега показана жирной линией.

⁶ E. Heuser, Z. Angw. 37, 1610 (1924); Fr. Dehnert и W. König, Cell. 5, 112 (1924); 6, 9 (1925); E. Heuser и R. Bartunek, Cell. 6, 21 (1925).

зования соединения Г л а д с т о н а. Наоборот, следовало бы ожидать, что адсорбционные явления должны иметь место во всех фазах реакции, а также и одновременно с образованием соединения Г л а д с т о н а. Ясно, что толкование ступенчатой кривой становится вследствие этого ненадежным. Таким образом, возникают противоречия, если рассматривать щелочь, поглощенную целлюлозой в пределах до соединения Г л а д с т о н а, как химически связанную, дальнейшее же поглощение щелочи сверх этого соотношения при увеличении концентрации раствора—как адсорбционный процесс. Я думаю, что следует или приписать химическому связыванию все количество поглощенной щелочи, включая и то количество, которое поглощено сверх соединения Г л а д с т о н а, или же вообще оставить толкование, по которому горизонтальные участки кривой Фивега отображают стехиометрические соотношения.¹

Рассматривая начало кривой Фивега, т. е. концентрации NaOH от 0 до 16%, нельзя не заметить, что кривая отнюдь не столь равномерно изогнута, как это требуется при образовании одного химического соединения (в условиях постоянства концентрации одной компоненты—целлюлозы и непрерывного изменения концентрации второй компоненты). Этот отрезок кривой имеет явную точку перегиба.² Это можно истолковать таким образом, что концентрация фактически реагирующей массы целлюлозы не остается постоянной, а увеличивается с увеличением концентрации щелочи, возможно в связи с увеличением поверхности вследствие набухания. Это объяснение как будто подтверждается недавно появившейся работой Лоттермозера и Радештока.³

Несомненно существующая неуверенность истолкования опытов Фивега уменьшилась в последнее время в связи с появлением дальнейших исследований о взаимодействии целлюлозы с другими основаниями. Уже Г л а д с т о н⁴ изучал аналогичное взаимодействие едкого кали с целлюлозой хлопка и получил после обработки спиртом калийную целлюлозу, состав которой оказался аналогичным составу натронной целлюлозы. Хейзер и Бартунек,⁵ Денерт и Кениг,⁶ а также Кнехт и Платт⁷ нашли в последнее время, одновременно и независимо друг от друга, после ряда противоречащих друг другу наблюдений других авторов,⁸ пользуясь методом Фивега, что едкий кали ведет себя аналогично едкому натру; они подтвердили состав калийной целлюлозы, найденный Г л а д с т о н о м, $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH$. Кроме того было изучено взаимодействие целлюлозы с гидратами окисей лития, рубидия и цезия; поглощение этих оснований целлюлозой оказалось соответствующим стехиометрическим соотношениям.

Хейзер и Бартунек, а также Денерт и Кениг нашли, что гидрат окиси лития поглощается целлюлозой совершенно аналогично гидратам окисей натрия и калия; „литиевая целлюлоза“ имеет аналогичный состав $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot LiOH$. В отношении же действия гидратов окисей рубидия и цезия до сих пор существуют разногласия. В то время как Денерт и Кениг⁹ не получили надежных результатов, Хейзер и Бартунек¹⁰ приводят для этих щелочей при реакции с целлюлозой другое соотношение, отличающееся от соединений лития, натрия и калия; с 1 молекулой гидрата окиси металла соединяются не 2, а 3 эквивалента $C_6H_{10}O_5$.

¹ K. Hess, Z. Angw. 36, 230 (1925).

² Указание Мессмера.

³ A. Lottermoser и H. Radestock, Z. Angw. 41, 1509 (1927).

⁴ J. Gladstone, Soc. 5, 17 (1852).

⁵ E. Heuser, Z. Angw. 37, 1010 (1924); E. Heuser и R. Bartunek, Cell. 6, 21 (1925).

⁶ Fr. Dehnert и W. König, Cell. 5, 107 (1924).

⁷ E. Knecht и J. Platt, Soc. Dy. 41, 53 (1925).

⁸ Mansier, Journ. Pharm. Chlm. [6] 16, 116 (1902); C. II, 768 (1902); E. Knecht, Ch. Z. 12, 1173 (1885); E. Knecht, Soc. Dy. 24, 68 (1908); F. Z. 19, 276 (1908); Tauss, D. 276, 417 (1890); E. Ristenpart, Mell. Textil. 2, 131 (1921).

⁹ Fr. Dehnert и W. König, Cell. 5, 108 (1924).

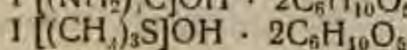
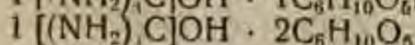
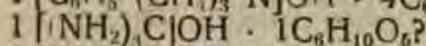
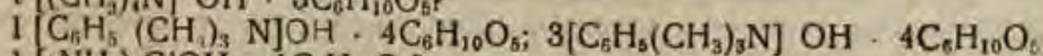
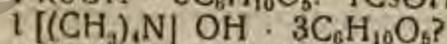
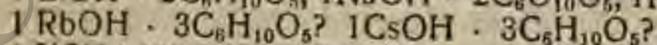
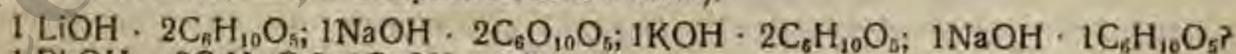
¹⁰ E. Heuser и R. Bartunek, Cell. 6, 21 (1925).

Наконец, Денерт и Кениг изучили взаимодействие целлюлозы также и с сильными органическими основаниями. Они нашли, что гидраты окисей тетраметил-аммония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{OH}$, фенил-триметил-аммония $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}] \text{OH}$, гуанидония $[(\text{NH}_2)_3\text{C}] \text{OH}$ и триметилсульфония $[(\text{CH}_3)_3\text{S}] \text{OH}$ реагируют с целлюлозой аналогичным образом; они пользовались методом определения Фивега и получили совершенно аналогичные ступенчатые кривые поглощения щелочей целлюлозой. В связи с тем, что основания не всегда имелись в достаточном количестве, эквивалентные соотношения не могли быть точно определены. Основываясь на кривых поглощения, Денерт и Кениг полагают, что с 1 молекулой гидрата окиси тетраметиламмония соединяются 3 или 4 (по всей вероятности 3) эквивалента $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, а с одной или с 3 молекулами гидрата окиси фенилтриметиламмония—4 эквивалента $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Для гидратов окисей гуанидония и триметилсульфония было доказано существование соединений из 2 эквивалентов $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ с 1 молекулой основания, причем для гидрата окиси гуанидония, при соответствующем избытке основания, может быть, существует еще соединение 1 эквивалента $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ с 1 молекулой основания.

Как уже было указано выше, истолкование ступенчатых кривых Фивега в качестве доказательства существования химического соединения целлюлозы с едким натром казалось раньше недостаточно убедительным. Но вышеприведенные опыты Хейзера, Денерта и Кенига, с многочисленными и разнообразными основаниями, вполне подтверждают точку зрения Фивега. Так как задержка в поглощении оснований целлюлозой во всех случаях примерно соответствует простым стехиометрическим соотношениям, то, располагая столь большим числом опытов, навряд ли можно говорить о случайном совпадении; можно считать с большой долей достоверности, что в основе поглощения щелочей лежит химическое соединение с ними.

Если встать на эту точку зрения и попытаться включить полученные соединения целлюлозы со щелочами в общую систематику, то мы должны в первую очередь вспомнить о вышеприведенных двойных соединениях спиртов со щелочами, описанных Грюном и Геттигом; здесь, очевидно, также имеются продукты присоединения одной или нескольких молекул полиоксисоединения к различным основаниям. Новым является то обстоятельство, что вступать в подобные соединения могут не только металлические, но и сильные органические основания.

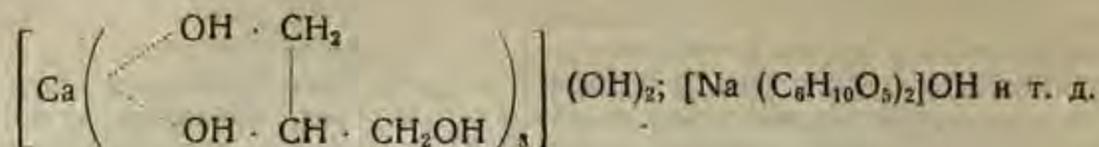
Во всех соединениях целлюлоза участвует в виде эквивалентов $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Так как на основании работ Гесса и его сотрудников стало весьма вероятным, что величина целлюлозной молекулы соответствует $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, то вполне логично вывести заключение, что найденные соотношения являются выражением молекулярных соединений.¹ Если принять это во внимание, то мы получим следующие соединения (у соединений с сомнительным соотношением эквивалентов поставлен вопросительный знак):



При попытке придать этим соединениям определенное строение, можно воспользоваться аналогией с формулами, которые Грюн предложил для соединений глицерина с гидратами окисей щелочноземельных металлов. Соединения

¹ Р. Катгер предполагает, что на основании соотношения эквивалентов щелочи и целлюлозы или других нерастворимых углеводов можно судить о величине молекулы углевода, *Helv.* 4, 811 (1921); *Cell.* 2, 125 (1921); *Z. Angw.* 35, 90 (1922); я позднее указал, что это предположение неверно, *A.* 435, 119 (1923).

целлюлозы с металлическими основаниями можно также рассматривать, как комплексные основания:



До сих пор еще не существует достаточных данных о взаимодействии целлюлозы с щелочноземельными основаниями. Можно предполагать, что действие на целлюлозу гидратов окисей кальция, стронция и бария в основе аналогично действию едких щелочей, но имеющиеся указания все же слишком недостаточны для того, чтобы иметь возможность оценить их и поставить в один ряд с результатами, которые были уже многократно подтверждены.

По Шейреру¹ хлопчатобумажная ткань поглощает известь из известковой воды; известь лишь с трудом удаляется при промывке водой. В связи с большей растворимостью гидратов окисей стронция и бария, действие этих оснований на целлюлозу легче поддается изучению. Вихельгауз и Фивег² действовали на хлопчатобумажную вату при 0° 1/5-н. раствором гидрата окиси бария и 1/10-н. раствором гидрата окиси стронция и установили, что ватой поглощается 3,82% Ba(OH)₂ и 2,18% Sr(OH)₂. Но эти опыты недостаточны для суждения о существовании каких-либо стехиометрических соотношений.

Наконец мы приведем здесь еще результаты опытов Липатова³ с действием на целлюлозу гидрата окиси бария. Липатов, пользуясь методом Фивега, изучал поглощение целлюлозой гидрата окиси бария, применяя закон действия масс к количественному распределению барита между целлюлозой и раствором; он получил интересные результаты, которые указывают на существование химического соединения, состава 1 Ba(OH)₂ · 2 C₆H₁₀O₅, типа алкоголятов. Хотя в основном мы и соглашаемся с физико-химическими наблюдениями Липатова, которые согласуются с нашими опытами над медноаммиачными растворами целлюлозы (см. стр. 195 и 202), но все же мы не можем поставить результаты Липатова в один ряд с другими экспериментальными данными об алкалицеллюлозе. Липатов⁴ исследовал также взаимодействие целлюлозы с едким кали и едким натром. Но полученные им результаты не согласуются с результатами многочисленных опытов других исследователей (ср. кривую Липатова на рис. 29). По Липатову первая ступень кривой Фивега, соответствующая составу 1 NaOH · 2 C₆H₁₀O₅, не существует; имеется лишь вторая ступень, соотв. соотношению 1 NaOH · 1 C₆H₁₀O₅. Но именно первая ступень была подтверждена многочисленными исследователями, вторая же остается значительно менее достоверной; поэтому, возможно, что в исследовании Липатова были допущены ошибки и не было обращено достаточного внимания на меры предосторожности при выполнении аналитических определений, на необходимость которых постоянно указывают все исследователи.⁵ Это расхождение в составе соединений со щелочами делает сомнительным также и состав соединения с баритом. Следовало бы еще раз проверить его вместе с составом стронциевого соединения и лишь затем включить в вышеприведенный список двойных соединений.

¹ A. Scheurer, Bl. M. 58, 399 (1888).

² H. Wichelhaus и W. Vieweg, B. 40, 441 (1907); ср. L. Vignon, C. r. 143, 550 (1906); Rev. gén. Mat. color. 11, 15 (1907).

³ S. Liepatoff, Koll. Z. 36, 149 и след. (1925).

⁴ Ср. Liepatoff, Kunststoffe 16, 221 (1927); C. 1927, 1, 265.

⁵ Повидимому, это относится также к работе Ермен и Jenkins, Soc. Dy. 43, 9 (1927)

б) Исследование изменений, претерпеваемых целлюлозой при действии щелочей

Мы уже указывали в общих чертах на большую вероятность образования химических соединений (типа известных двойных соединений) при действии щелочей на целлюлозу. Сейчас мы разберем важный вопрос — не происходит ли одновременно с образованием аддитивного двойного соединения также и химического изменения самой целлюлозы. Как подробно изложено в главе о набухании, при действии щелочи происходит сильное набухание волокна. Внешнее изменение формы после всего сказанного выше никого не должно удивлять, так как при образовании двойного соединения целлюлоза превратилась в другое вещество, для которого следует ожидать иных физико-химических свойств. Для сравнения можно привести пример какой-нибудь кислоты, не растворимой в воде, и ее растворимой щелочной соли. Но тогда как в подобном случае легко определить, не произошло ли при солеобразовании какое-нибудь химическое изменение самой кислоты, для целлюлозы разрешение подобного вопроса значительно сложнее.

Совершенно очевидно, что, после образования двойного соединения целлюлозы и последующей нейтрализации или отмывки щелочи, целлюлоза приобретает несколько иные свойства: это заметил еще Мерсер. Эти изменения состоят, главным образом, в известных и технически важных эффектах: в увеличении крепости, в приобретении большей способности поглощения воды и некоторых красителей, увеличении блеска и т. п. Поэтому можно было бы предположить, что вследствие солеобразования или параллельно с ним происходит вторичное химическое изменение целлюлозы. Мы уже упоминали о предположении Мерсера, что под влиянием щелочи химически связывается вода. Позднее это предположение было опровергнуто Остом и Вестгоффом,¹ а также Швальбе,² которые показали, что мерсеризованный хлопок имеет тот же состав, что чистый природный хлопок, и не обладает большей восстановительной способностью по отношению к щелочному раствору гидрата окиси меди. Таким образом, при воздействии щелочи не происходят какие-либо гидролитические реакции расщепления, в результате которых должны были бы образоваться продукты превращения, содержащие больше воды.

Позже было высказано предположение, что при мерсеризации образуются карбоксильные группы, которые затем при отщеплении щелочи³ превращаются в лактоны, а также могут перемещаться кислородные мостики.⁴ Если это предположение окажется правильным, то следовательно целлюлоза под действием щелочи переходит в новое химическое соединение, которое нельзя больше называть целлюлозой. Но и это предположение мало вероятно по следующим причинам:⁵

1. Ацетилцеллюлоза, полученная осторожным ацетилированием мерсеризованной целлюлозы, обладает в различных растворителях (хлороформ, пиридин-ацетон) такой же вращательной способностью, как и ацетилцеллюлоза, полученная из природной целлюлозы.⁶

2. Мерсеризованная целлюлоза дает при гидролитическом и ацетолитическом расщеплениях те же самые продукты распада и с такими же выходами,⁷ как и природная целлюлоза. Кроме того, очень характерное изменение угла вращения протекает во времени, при добавлении гидролизующих и ацетилирующих веществ, совершенно одинаково, как в случае мерсеризованного хлопка, так и

¹ H. Ost и F. Westhoff, Ch. Z., **33**, 197 (1909).

² C. Schwalbe, Z. Angw., **20**, 2172 (1907).

³ G. Bumcke и Wollenstein, B., **32**, 2494 (1899).

⁴ R. O. Herzog, Z. Angw., **34**, 386 (1921) N. 12, 957, (1924); B. **57** 331 (1924).

⁵ K. Hess, Z. El. Ch., **31**, 316 (1925) и прежние сообщения.

⁶ K. Hess и G. Schultze, до сих пор не опубликовано.

⁷ K. Hess и H. Friese, A., **456**, 42 (1927).

в случае природных волокон [ср. рис. 30¹ и рис. 2 в статье К. Гесса и Фризе в А. 456, 46 (1927)].

Опыты 1 и 2 навряд ли можно толковать иначе, чем предполагая химическую идентичность целлюлозы и мерсеризованной целлюлозы. Перегруппировки в роде перемены места кислородного мостика, а тем более образование карбоксильной группы, как это предполагают Бумке и Вольфенштейн, являются изменениями, глубоко влияющими на структуру целлюлозной молекулы; эти изменения должны были бы проявиться, напр., в изменении угла вращения ацетатов или различной скорости ацетолитического расщепления. Различие должно быть тем более ясно выраженным, чем меньше величина химической молекулы. Так как в настоящее время с наибольшей вероятностью можно принять за молекулу целлюлозы ангидрид глюкозы, то поэтому возражения против выводов из опытов 1 и 2 становятся очень маловероятными.

3. Целлюлоза претерпевает одинаковое изменение свойств как при действии едких щелочей, так и при действии сильных кислот (см. ниже, гидратцеллюлоза). Совершенно невероятно, чтобы сильные кислоты могли вызывать у целлюлозы те же химические изменения, что и сильные основания. Особенно непонятно, что подобные изменения вызывает крепкая азотная кислота, в то время как концентрированные серная и соляная кислоты не вызывают таких изменений, в чем нас убеждают рентгенограммы.²

Далее, изменения свойств целлюлозы под влиянием щелочей и т. п. в основе аналогично изменениям целлюлозы при растворении в медноаммиачном растворе (ср. стр. 212) и последующем осаждении щелочными, нейтральными или кислыми реагентами. Такие растворы целлюлозы содержат оптически сильно активный комплекс целлюлозы с медью; это дает возможность решить, имеют ли

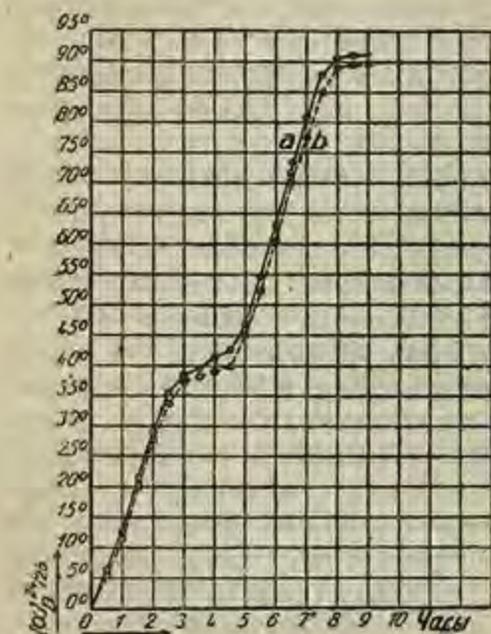


Рис. 30. Измерение удельн. вращения с течением времени при гидролизе целлюлозы в 40% HCl в присутствии 40% ZnCl₂; *a* — мерсеризованный линтер, *b* — очищенный линтер.

место изменения целлюлозы, предполагаемые Бумке и Вольфенштейном, а также Герцогом. Действительно, если бы при взаимодействии целлюлозы с реактивом происходило химическое превращение, то можно было бы предположить, основываясь на многочисленных примерах из химии углеводов, что реакция протекает во времени и должна была бы наблюдаться мутаротация раствора.

Но растворы эти имеют, при постоянной температуре, с самого момента растворения постоянный угол вращения. Приняв это во внимание, можно было бы сделать лишь одно весьма маловероятное предположение: внезапное необратимое изменение строения молекулы целлюлозы в момент образования комплекса целлюлозы с медью.

На основании приведенных доводов возможность химического изменения целлюлозы при действии щелочей маловероятна. Поэтому для объяснения различий мерсеризованной целлюлозы остается лишь возможность изменения ее физико-химической формы по сравнению с естественным хлопком.²

Существенным изменением кроме указанных — увеличения крепости, блеска, поглощения воды и некоторых красителей — является также перемена оптических свойств. Это проявляется прежде всего в определенном изменении

¹ К. Hess и H. Friese, до сих пор не опубликовано.

² Ср. K. Hess, Z. El. Ch. 31, 316, (1925).

рентгеновской диаграммы (ср. статью Каца в конце книги). Измененные рентгенограммы в основном одинаково для целлюлозы, подвергнутой действию едких щелочей или же осажденной после растворения в медно-аммиачном растворе, напр., в виде искусственного шелка.

В результате двух независимых друг от друга рядов опытов, Герцог и его сотрудники также пришли недавно к выводу, что изменение целлюлозы не может быть объяснено химическими причинами, а вызывается процессом физико-химического характера,¹ может быть механической деформацией решетки природной целлюлозы под влиянием растворения или действия концентрированного раствора едкого натра. Они приходят к этому выводу, во-первых, в результате сравнения спектров поглощения инфракрасных лучей, которые тождественны для природного и мерсеризованного волокна,² и, во-вторых, основываясь на том факте, что измененную рентгенограмму имеет также искусственный шелк, при получении которого навряд ли можно предполагать какое-либо химическое изменение. Так напр., нитроцеллюлоза, полученная особенно осторожным нитрованием, обладает после осторожной денитрации рентгенограммой естественных волокон; искусственный же шелк, полученный при растворении той же самой нитроцеллюлозы в ацетоне, прядении и осторожной денитрации, имеет измененную диаграмму. Изменение может возникнуть, следовательно, лишь при растворении в химически индифферентном ацетоне; таким образом причину изменения рентгенограмм не являются химические перегруппировки.³

Здесь я хотел бы указать еще на одно побочное действие щелочи на целлюлозу; оно может значительно облегчить выяснение причин наблюдаемых изменений. Речь идет о значительном растворении вещества целлюлозы при регенерации целлюлозы.

Как известно,⁴ технические мерсеризационные щелока содержат несколько процентов органических веществ, среди которых предположительно имеются пектиновые вещества хлопкового волокна.⁵ Ленце, Плеус и Мюллер⁶ доказали, что при однократной обработке хлопчатобумажного линтера 17% раствором NaOH (в производстве применяются концентрации до 28%)⁷ в раствор переходит до 5% вещества. Поляриметрическое исследование мерсеризованного хлопка в медноаммиачном растворе, по методу Гесса и Мессмера,⁸ подтверждает, что при этом щелочью уносятся действительно вещества нецеллюлозного

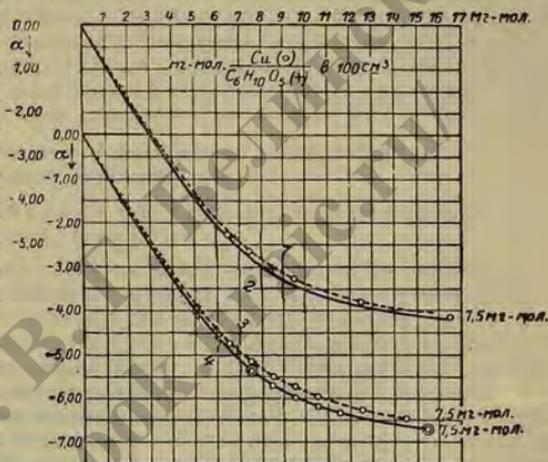


Рис. 31. Кривые вращения препаратов хлопка.

До мерсеризации (кривые 1 и 3) и после мерсеризации (кривые 2 и 4) 16% раствором NaOH (на ервено в медно-аммиачном растворе). Кривые 2 и 4 полностью совпадают с кривыми вращения чистой целлюлозы из кристаллической ацетилцеллюлозы. 1—хлопок, 2—хлопок мерс., 3—хлопок. линтер, 4—хлопок. линтер мерс.

¹ K. Hess, Z. Angw. 37, 996, примеч. 7; Z. El. Ch. 31, 319 (1925) и статья Каца в конце книги.

² R. Herzog и G. Laski, Ph. Ch. 121, 136 (1926).

³ R. O. Herzog, B. 60, 602-603 (1927).

⁴ Frank, Z. F. I. 9, 107 (1910); ср. напр. M. Lohmann, Z. F. I. 9, 160 (1910).

⁵ Ср. также Blondel, Rev. gén. Matières color., 13, 313 (1909).

⁶ F. Lenze, B. Pleus и J. Müller, J. pr. 101, 218 (1921).

⁷ Kirchbacher, F. Z. 22, 71 (1911); ср. также Schwalbe, стр. 586.

⁸ K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 296 (1925).

характера. Вращательная способность мерсеризованной целлюлозы больше, чем вращательная способность той же целлюлозы до обработки щелочью; она равна вращательной способности чистой целлюлозы, полученной из кристаллической ацетилцеллюлозы (ср. рис. 31); отсюда можно сделать вывод, что при мерсеризации удаляются вещества, которые в медноаммиачном растворе или совсем не вращают поляризованного света, или же вращение их передвинуто в положительную сторону, по сравнению с целлюлозой. Мы думаем, что необходимо обратить большее внимание, чем это делалось до сих пор, на влияние удаления при мерсеризации нецеллюлозных составных частей на изменение свойств волокон. Особенное внимание должны обратить на это специалисты по рентгеноспектроскопии.

Ленце с сотрудниками¹ показал, что однократное действие щелочи не исчерпывает всех возможностей волокон в смысле растворимости; при повторной обработке щелочью переходит в раствор вполне определенное, в конце концов почти постоянное количество (0,7%). В связи с тем, что Гесс с сотрудниками открыл растворимую в щелочи модификацию целлюлозы (целлюлоза А, ср. стр. 169), можно рассматривать мерсеризацию как начавшееся превращение природной целлюлозы в модификацию, растворимую в щелочах.

3. Растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе (швейцеровом реактиве)

а) Характеристика этого явления как химического превращения

Согласно исследованиям Бонсдорфа² (из лаборатории Абега и др.), в аммиачном растворе меди содержится комплексное основание $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, так что растворение целлюлозы объясняется обменной реакцией между этим основанием и целлюлозой. Швейцер³ впервые описал это замечательное явление, начинающееся почти моментально при соприкосновении реактива с целлюлозой. Возможно, что об этом явлении еще раньше знал Мерсер.⁴ Швейцер нашел, что растительные волокна набухают и растворяются в медноаммиачной жидкости, при том без выделения тепла; из полученного раствора вновь выделяется при прибавлении соляной кислоты „по виду, правда, дезорганизованная, но химически существенно не изменившаяся целлюлоза“. Вскоре после этого Шлоссбергер⁵ сделал наблюдение, что из такого раствора можно выделить целлюлозу не только кислотами, но также и щелочами, нейтральными солями, спиртом, декстринами и сахаром. Позднее Леваллуа⁶ открыл еще одно важное явление, а именно сильную вращательную способность целлюлозы в медноаммиачных растворах. Он нашел, что 1% раствор целлюлозы вращает плоскость поляризации светового луча в трубке длиной в 2 дм на 20° ⁷ влево.

Это тем более замечательно, что согласно работам Бешана⁸ и др., целлюлоза в других растворителях совсем не обладает или обладает лишь в слабой степени способностью вращать плоскость поляризации света.

¹ F. Lenze, B. Pleus и J. Müller, J. pr. 101, 222 (1921).

² W. Bonsdorff, B. 36, 2324 (1903); Z. a. Ch. 41, 184 (1904); ср. также A. Hantzsch и P. Robertson, B. 41, 4328 (1908); 42, 2135 (1909).

³ E. Schweizer, J. pr. 72, 109 (1857).

⁴ J. Mercer: ср. у Cross-Bevan, стр. 13.

⁵ J. Schlossberger, J. pr. 73, 369 (1858); A. 107, 24 (1858); 108, 62 (1858).

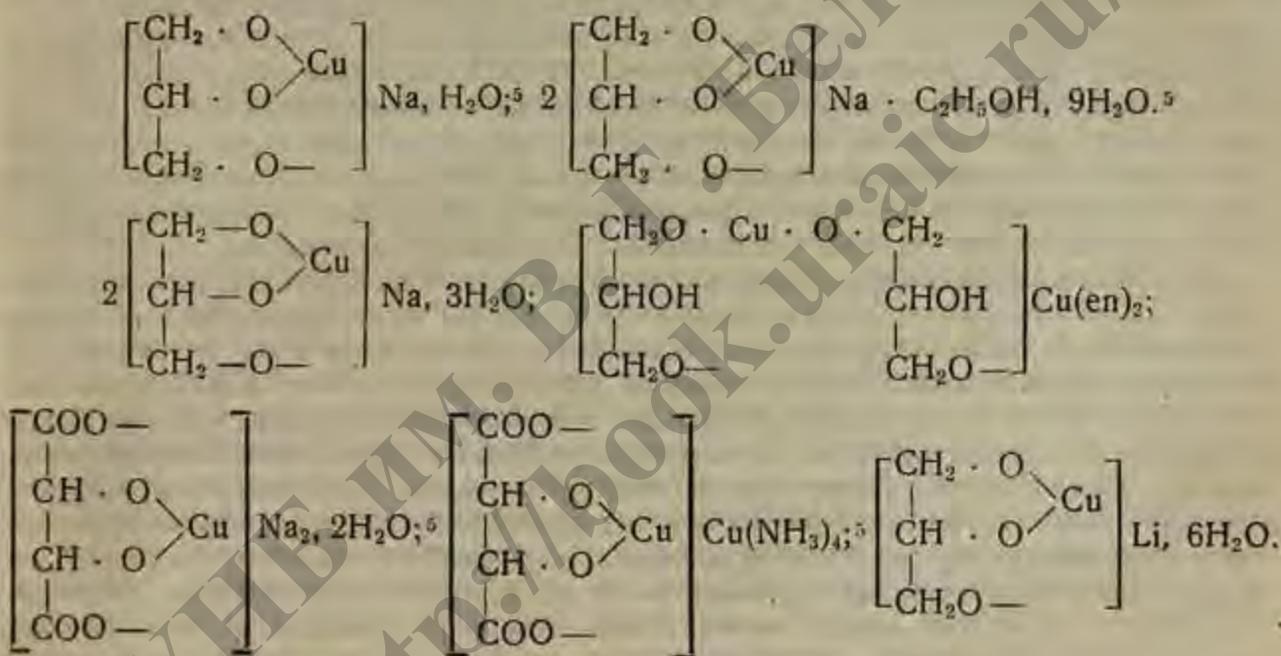
⁶ A. Levallois, C. r. 98, 44, 732 (1884). Мы здесь не будем останавливаться на возражениях A. Béchamp против исследований Levallois [опубликованных в C. r. 99, 1027 (1884); 100, 117, 279, 368, 882 (1885)]. Эти возражения были опровергнуты самим Levallois [C. r. 99, 1122 (1884); 100, 456 (1885); ср. также K. Hess и E. Messmer, B. 54, 834 (1921)].

⁷ При этом Levallois не обратил особого внимания на содержание меди в растворе. Ср. также K. Hess и E. Messmer, A. 435, 19 (1923).

⁸ A. Béchamp, C. r. 99, 1027 (1884); 100, 279, 368 (1860); впоследствии подтверждено исследованиями F. Huhn, Diss. Münster, стр. 53 (1911); R. Willstätter и Zschmeister B. 46, 2404 (1913).

В течение десятилетий растворение это оставалось совершенно необъяснимым, несмотря на его большое техническое значение (получение искусственного шелка, так называемого шелка Тиле)¹ и на широкое применение при микроскопическом и физиологическом изучении растительных клеток. Сначала преобладало мнение, что при этом происходят лишь коллоидохимические процессы; предполагали, что адсорбция меди целлюлозой вызывает ее пептизацию. Впрочем, высказывались и другие предположения, напр., о связи меди с целлюлозой по типу алкоголятов.² Впоследствии так же, как при реакции с металлическими основаниями, на первый план стало все сильнее выступать убеждение, что основой процесса растворения является специфическое химическое действие меди, которая образует с целлюлозой химические соединения. В настоящее время можно с полной уверенностью объяснять растворение образованием характерного соединения целлюлозы с медью.

В этом случае можно так же, как при двойных соединениях целлюлозы с простыми металлическими основаниями, воспользоваться для объяснения моделями известных полиоксисоединений, построенных аналогично целлюлозе, напр. комплексных соединений меди с винной кислотой или с глицерином, полученных Булльнгеймером и Зейтцом³ (строение этих соединений было впервые выяснено Траубе):⁴



en — этилендиамин

В этих комплексных соединениях металл связан как в виде аниона с оксисоединением, возможно по типу настоящих алкоголятов, так и в виде катиона — в форме куприаминного (соотв. куприэтилендиаминного) катиона, или же в форме иона щелочного металла (Li, K, Na). Кроме того, возможно, что и вода играет в соединениях более значительную роль, чем это вытекает из написанных формул, так как полученные вещества чаще всего постоянны только в форме гидратов и распадаются при попытке полного удаления воды.

¹ Ср. Ch. Ztg. 50, 481 (1927); ср. далее обзор патентов в книге Siverp, стр. 182 до 361.

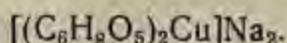
² Более старые воззрения см. у Cramer, J. pr. 73,1 (1858); Erdmann, реф. у Schwalbe стр. 150; Cross-Bevan, стр. 11; Textbook of Papermaking, стр. 8; Lehner, Z. Angw. 19, 1584 (1906); E. Berl и A. Innes, Z. Angw. 23, 987 (1910); ср. также взгляды более новых исследователей: E. Connerade, Bull. Soc. Chim. Belg. 28, 176 (1914); C. 1914 II, 317; S. M. Neale, T. Inst. 16, 363 (1925).

³ Fr. Bullnheimer, B. 31, 1453 (1898); F. Bullnheimer и E. Seitz, B. 32, 2347 (1899).

⁴ W. Traube, B. 54, 3220 (1921); B. 55, 1899 (1922).

⁵ Получены Bullnheimer'ом и Seitz'ом в кристаллической форме.

Норманн¹ впервые ближе исследовал меднощелочное соединение, образующееся при прибавлении щелочи к куприаминному раствору целлюлозы. Это соединение тесно связывает процессы, происходящие при растворении целлюлозы в куприаминном растворе, с вышеприведенными комплексными полиоксисоединениями. Полученный при добавлении щелочи осадок имеет всегда одинаковый состав: на 12 С-атомов содержится 2 атома натрия и 1 атом меди,² что соответствует формуле:



В этой формуле не принята во внимание гидратная вода. Независимо друг от друга Траубе³ и Гесс с Мессмером⁴ почти одновременно сделали вывод, что по аналогии с соединением Норманна медь также может реагировать с целлюлозой в швейцеровом растворе двояким образом: с одной стороны, она соединяется с целлюлозой с образованием комплексного аниона, с другой стороны—в виде обмениваемого на натрий куприаминного катиона $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, который вступает в солеобразное двойное соединение с комплексным анионом.

Траубе сделал такой вывод из сравнения с соединениями Булльнгеймера, а также на основании известного явления—большого содержания меди в целлюлозо-куприаминном растворе, чем в куприаминном растворе без целлюлозы. Так, напр.,⁵ раствор этилендиамина, насыщенный гидратом окиси меди, может, после растворения целлюлозы, поглощать еще новые количества гидрата окиси меди. Хотя это наблюдение не является доказательством гетерополярности меди в растворе целлюлозы, но все же сравнение, проведенное Траубе с булльнгеймеровскими соединениями, безусловно правильно; это в особенности подтверждается составом соединения Норманна.

К. Гесс и Е. Мессмер приводят следующие доводы: они исходят из открытой Леваллуа большой величины угла вращения медноаммиачного раствора целлюлозы и установили полную зависимость этой величины от концентрации меди и целлюлозы. Эта зависимость закономерна и совершенно не зависит от других качеств целлюлозы (вязкости, величины элементарных частиц и др.); подобная зависимость может быть объяснена только образованием оптически активного химического соединения целлюлозы с медью, концентрация которого зависит от концентрации обеих компонент. Далее было сделано важное наблюдение, что при прибавлении едкого натра угол вращения увеличивается. Так как сам едкий натр не может увеличить угол вращения целлюлозы (растворы целлюлозы в едком натре очень слабо вращают плоскость поляризации влево), то наблюдаемое увеличение угла вращения при добавлении едкого натра может быть объяснено только увеличением концентрации оптически активного медноцеллюлозного соединения.

При прибавлении едкого натра должно следовательно вступить в активное комплексное соединение новое количество меди. Это становится понятным лишь при предположении, что в швейцеровом растворе медь соединена с целлюлозой двояким образом; одна из этих связей не влияет на угол вращения, и медь может быть замещена натрием.

¹ W. Normann, Ch. Z. 30, 584 (1906).

² K. Hess и E. Messmer, B. 55, 2441 (1922).

³ W. Traube; l. c.; ср. также B. 56, 268 (1923).

⁴ K. Hess и E. Messmer, l. c.; ср. также B. 54, 834 (1921) и B. 56, 587 (1923).

⁵ Этому соответствует утверждение Soc. gén. de la Soie artif. Linkmeyer D. R. P. 183 557, 187 313; реф. Süvern, стр. 280, 281, а также Z.F.J. 4, 197 (1905), что при растворении целлюлозы в медноаммиачном растворе освобождается аммиак. См. напротив у E. Berl и A. Innes, Z. Ang. W. 23, 987 (1910); W. Traube [B. 55, 1900 (1922)] нашел, что при действии гидрата окиси куприэтилендиамина на глицерин освобождается этилендиамин, следовательно и в этом отношении имеется полная аналогия, хотя выделение аммиака в швейцеровом реактиве трудно доказать, и утверждение Траубе следовало бы при случае еще раз проверить.

Таким образом объясняется технически важное явление: при прибавлении некоторого количества щелочи при одном и том же количестве меди можно перевести в раствор больше целлюлозы, чем без щелочи¹ (ср. стр. 211).

Еще в большей степени этот факт подтверждается, по мнению Гесса и Мессмера, составом соединения Норманна, которое выпадает в виде нерастворимого осадка при дальнейшем добавлении щелочи, при чем соответствующая часть меди целиком заменяется на натрий.

Указанные авторы также считают, что медноцеллюлозное соединение, имеющееся в растворе швейцерового реактива, содержит сильно вращающий медноцеллюлозный анион, в котором анионная медь соединена в химический комплекс с целлюлозой; катионная же медь, замещаемая натрием и не оказывающая влияния на вращение плоскости поляризации, находится в виде куприаминного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, с которым соединен анион в солеобразное соединение, диссоциированное в воде на ионы.

Гесс и Мессмер основывают свои воззрения также и на опытах электролитического переноса; оказалось, что при прибавлении щелочи медь направляется только к аноду, — без добавления щелочи медь направляется, повидимому, только к катоду. Можно было бы ожидать, что и в отсутствии щелочи должен быть заметен переход меди к аноду. Но в анодном колене прибора наблюдается вскоре после начала опыта выделение целлюлозы, что объясняется обеднением анодного пространства медью; очевидно медь переходит к катоду быстрее, чем анионный медноцеллюлозный комплекс к аноду. В присутствии же едкого натра, быстро движущиеся ионы натрия, повидимому, берут на себя перенос положительных зарядов к катоду: при этом не происходит разложение, и становится заметным движение медноцеллюлозного аниона в сторону анода.

Наконец, все эти явления были еще раз проверены на известных полиоксисоединениях (глицерин, маннит, тростниковый сахар и различные простые производные сахаров), при чем была обнаружена полная аналогия с поведением целлюлозы.

Таким образом, из аналогии между поведением целлюлозы и простых полиоксисоединений в медноаммиачном растворе можно сделать с уверенностью вывод о специфическом химическом характере реакции растворения в швейцеровом реактиве. В то же время, развивая полученные выводы, оказалось возможным пойти гораздо дальше, чем можно было предположить а priori; на основании образования сильно вращающего медноцеллюлозного аниона можно не только констатировать стехиометрические соотношения, но и получить представление о величине молекулы целлюлозы, вступающей во взаимодействие с медноаммиачным раствором.

б) Попытка определения величины целлюлозных молекул в медноаммиачном растворе²

Выводы наши основываются на определениях вращения плоскости поляризации, произведенных следующим образом. При постоянной концентрации целлюлозы в возможно широких пределах менялась концентрация меди, и, наоборот, при постоянной концентрации меди — менялась концентрация целлюлозы. При этом была найдена поразительная закономерность, имеющая решающее значение для описываемых явлений; оказалось, что найденные значения углов вращения двух рядов наблюдений изображаются одной единственной кривой, если только постоянное содержание целлюлозы одного ряда наблюдений равно постоянному содержанию меди другого ряда. Мы произвели измерения для 6 основных постоянных концентраций, а именно для 1; 2; 4; 7,5; 10 и 13,5 мг-молей в 100 см³ раствора (ср. рис. 32). Мы достигли для двух крайних кривых практически возможного предела точности. Конечно,

¹ Ср. Linkmeyer, D. R P. 183 153, реф. Süvern, стр. 278—280.

² Ср. K. Hess и E. Messmer, A. 435, 7 (1923); Koll. Z. 36, 260 (1925); K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 315 (1925); E. Messmer, Ph. Ch. 126, 369 (1927).

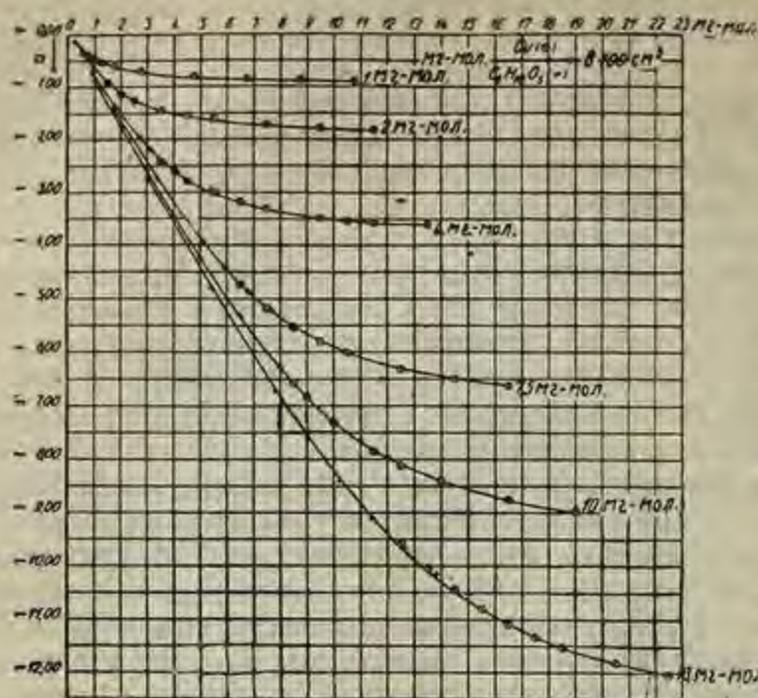


Рис. 32. Кривые вращения целлюлозы в медноаммиачном растворе для 6 различных основных концентраций. Постоянными для каждого случая концентрациями целлюлозы, соотв. меди, являются 1—13,5 мг-молей на 100 см³ раствора.

$C_6H_{10}O_5$ и до 27 эквивалентов $Cu(OH)_2$ в 100 см³ раствора. При этом мы сделали следующие допущения.

1. Целлюлоза не расщепляется гидролитически в швейцеровом реактиве.

2. Углы вращения соответствуют одному единственному сильно вращающему медноцеллюлозному комплексу.

3. Реагирующая медь расходует исключительно на образование этого сильно-вращающего медноцеллюлозного комплекса.

4. Медь находится в растворе в молекулярном состоянии.

К 1-му: Исследования Швальбе, а также Оста и Вестгофа (ср. стр. 189) показали, что при растворении не происходит гидролиза, и что целлюлоза, выделенная из швейцерового раствора, имеет тот же состав, что до растворения. На стр. 190/191 уже обсуждался вопрос о возможности других химических превращений. ¹ Целлюлоза выделяется после растворения из медного раствора в химически неизменном состоянии, она становится лишь растворимой в воде в результате образования комплексной соли.

К 2-му: При изучении полученных кривых для углов вращения (рис. 32) обращает на себя внимание их плавная непрерывная форма. Во всей исследованной области отсутствуют точки перегиба, максимумы и минимумы.

можно произвести измерения и при всех других концентрациях, лежащих между двумя крайними значениями от 1 до 13,5 мг-молей. Но мы считали это излишним.

Зависимость вращения этих растворов от концентрации целлюлозы и меди является выражением равновесия, существующего между целлюлозой, медью и активным медноцеллюлозным комплексом. При постоянной концентрации целлюлозы угол вращения непрерывно увеличивается с увеличением содержания меди; то же относится и к постоянной концентрации меди при увеличении содержания целлюлозы.

Превращение точно подчиняется закону действия масс во всей области растворения, т. е. от 0 до 14 эквивалентов

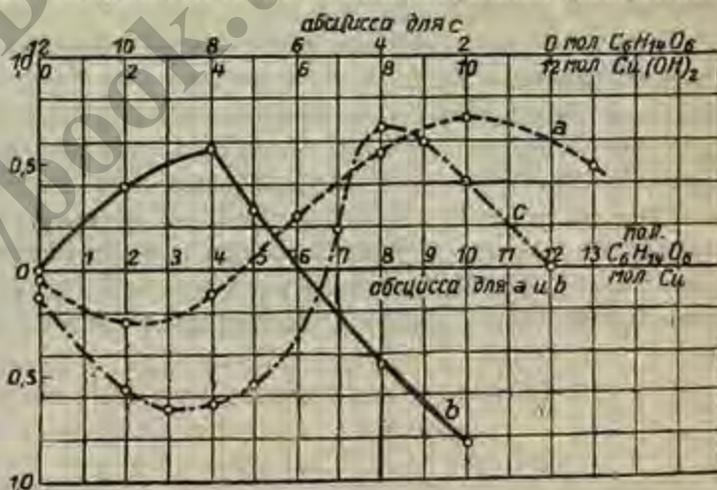


Рис. 33. Влияние щелочи на угол вращения маннита в медноаммиачном растворе.

a—при постоянном содержании маннита, b—при постоянном содержании меди, c—при эквивалентных соотношениях.

¹ Ср. также К. Hess и Messmer, A. 435, 7 (1923); К. Hess, Z. El. Ch. 31, 316 (1925).

Маловероятно, чтобы при всех исследованных концентрациях могло остаться незамеченным существование нескольких комплексных соединений. На рис. 33 и 34 приведены соответствующие кривые для маннита и тростникового сахара;¹ здесь ясно видно существование нескольких комплексных соединений меди. Целлюлоза ведет себя в этом случае гораздо проще. Мы думаем, что не ошибаемся, когда считаем, что это сравнение подтверждает существование только одного активного соединения меди с целлюлозой.

Наконец существование только одного комплексного медноцеллюлозного соединения подтверждается еще следующим наблюдением: сильно выражен максимум влияния на угол вращения при эквивалентном соотношении концентраций

$$\frac{1 \text{ мол. } \text{Cu}(\text{OH})_2}{1 \text{ } \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}$$

при изменении содержания меди и целлюлозы в противоположных направлениях (рис. 35). В швейцеровом растворе 1 атом меди эквивалентен следовательно 1 остатку $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Эквивалентность подтверждается, наконец, вышеупомянутым фактом совпадения кривых при одинаковых концентрациях целлюлозы и меди. Суммируя, можно сказать, что увеличение угла вращения при увеличении содержания меди соответствует увеличению концен-

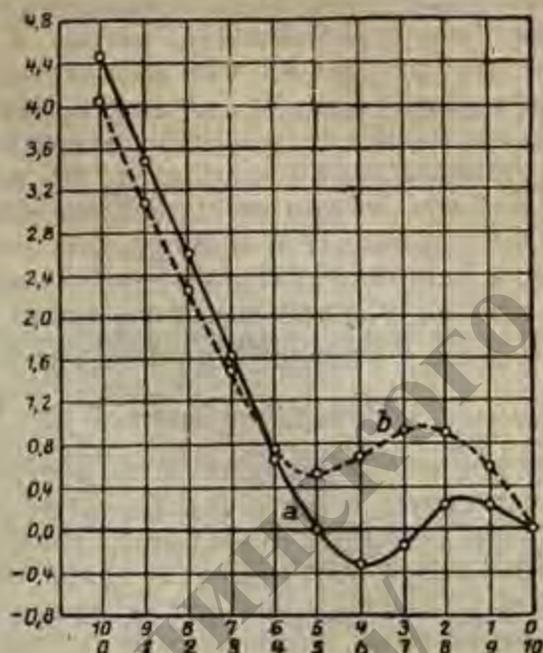


Рис. 34. Влияние щелочи на вращение тростникового сахара в медноаммиачном растворе.

a—кривая эквивалентности в отсутствии NaOH (t = 23°); b—кривая в присутствии 20 молей NaOH (t = 22,5°).

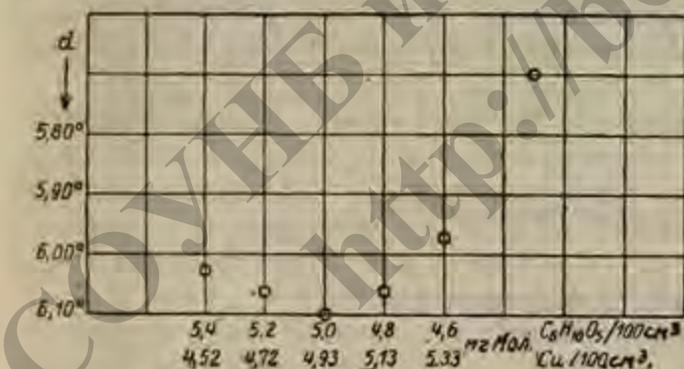


Рис. 35. Влияние различных эквивалентных соотношений меди и целлюлозы на вращ. способность.

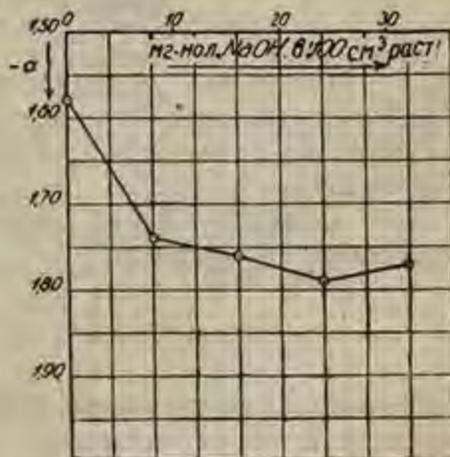


Рис. 36. Увеличение угла вращ. швейцера раствора при увеличении содержания NaOH.

Максимум достигается между 20 и 30 мг-волями NaOH.

трации одного единственного медноцеллюлозного соединения.

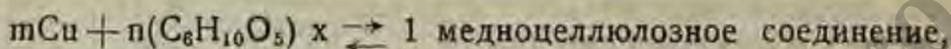
К 3-му; На стр. 194/195 было уже дано объяснение увеличения угла вращения при добавлении едкого натра: увеличение происходит вследствие вытеснения из катиона меди натрием. Максимум угла вращения достигается при 20—25 мг-молях NaOH на 100 см³ раствора (ср. рис. 36). Мы считаем, что этот факт, а также вышеупомянутые опыты электролитического переноса, являются достаточным доказательством того, что при указанных concentra-

¹ Получены аналогично кривым для целлюлозы; ср. также кривую эквивалентности целлюлозы, рис. 35.

циях NaOH практически вся медь переведена в анион, в этом случае медь соединена с целлюлозой только в виде оптически активного комплексного аниона. При дальнейшем добавлении щелочи выпадает соединение Норманна (примерно, при 30 мг-молях NaOH на 100 см³ раствора и приблизительно эквивалентных количествах меди и целлюлозы). Образование этого соединения также указывает, что катион больше не содержит меди.

К 4-му: Аналогичное исследование углеводов с известным молекулярным весом¹ приводит к выводу, что медь находится в медноаммиачных растворах в мономолекулярном состоянии.

Эти допущения, которые, после всего сказанного, можно считать в большей мере доказанными, находят свое выражение в общем уравнении:



где m и n — обозначают число реагирующих молекул, а x — число групп $C_6H_{10}O_5$, соединенных в одну целлюлозную молекулу.

При заданных начальных концентрациях меди и целлюлозы и при ничтожно малой величине угла вращения целлюлозы, не содержащей меди, можно считать наблюдаемые углы вращения растворов почти пропорциональными концентрации равновесного медноцеллюлозного комплексного соединения. Поэтому мы можем следующим образом применить закон действия масс. Если обозначить наблюдаемый угол вращения через α , то равновесная концентрация медноцеллюлозного соединения определяется таким образом:

$$[\text{медноцеллюлозное соединение}] = \alpha \cdot k,$$

где „ k “ является константой вращения.

Для равновесных концентраций растворенной меди и растворенной целлюлозы мы получим в случае взаимодействия 1 атома меди с 1 молекулой целлюлозы:

$$[\text{медь}] = \frac{a}{v} - \alpha k; \quad [\text{целлюлоза}] = \frac{b/x}{v} - \alpha k,$$

где a — обозначает количество всей имеющейся меди в молях, b — число $C_6H_{10}O_5$ -групп, при чем обе величины отнесены к объему раствора v ; x — обозначает число групп $C_6H_{10}O_5$ в реагирующей целлюлозной молекуле.

Для общего случая взаимодействия m -молекул меди с n -молекулами целлюлозы, получается:

$$[\text{медь}] = \frac{a}{v} - m\alpha k; \quad [\text{целлюлоза}] = \frac{b/x}{v} - n\alpha k.$$

Уравнение закона действующих масс принимает вид:

$$\frac{\left(\frac{a}{v} - m\alpha k\right)^m \cdot \left(\frac{b/x}{v} - n\alpha k\right)^n}{\alpha^m k} = K.$$

Расчет становится несколько сложнее при учете незначительного собственного вращения целлюлозы, что мы практически всегда и делали.

Непосредственно определенный угол вращения α складывается из вращения медного комплексного соединения, обозначаемого нами γ , и собственного вращения целлюлозы в щелочи, которое мы обозначим через β , откуда $\alpha = \beta + \gamma$. Величина угла вращения β пропорциональна равновесной концентрации целлюлозы, удержанной в растворе только под действием щелочи:

$$\beta = R (b - \gamma k),$$

где R — также является константой вращения.

¹ K. Hess и Messmer, A. 435, особенно стр. 23 (1923); Z. Angw. 37, 996 (1924); E. Messmer, Ph. Ch. 126, 369 (1927).

Величина константы R определяется углом вращения раствора целлюлозы в аммиачном растворе едкого натра, не содержащем меди:

$$\beta_0 = Rb,$$

где b —концентрация целлюлозы. Этот угол вращения легко определяется при помощи растворимой в щелочи целлюлозы A . Тогда наблюдаемый угол вращения

$$\alpha = \beta + \gamma = R(b - \gamma k) + \gamma, \text{ откуда}$$

$$\gamma = \frac{\alpha - Rb}{1 - Rk}.$$

Это выражение нужно подставить в вышеприведенную формулу для учета собственного вращения целлюлозы. Такая поправка оказалась довольно пригодной и для углеводов с большим собственным вращением [ср. E. Messmer, Ph. Ch. 126, 369 (1927)].

В этом уравнении не известны m , n , k , K и x . Определение трех неизвестных m , n и x значительно облегчается на основании приведенных в 2) доказательств эквивалентности $1\text{Cu} : 1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, так как при этом $m = nx$.

Вычисление ¹ кривых, показывающих изменение углов вращения, по вышеприведенной формуле показало с достаточной степенью достоверности применимость закона действия масс при условии, что $m = n = x = 1$. Во всей области растворения полученные кривые вращения практически вполне совпадают с кривыми, вычисленными при помощи формулы (ср. рис. 32 на стр. 196, где сплошной линией показаны вычисленные кривые, крестиками и кружками—наблюдаемые значения углов вращения). Предполагая другие молекулярные соотношения, мы или вообще не получаем константных значений, или же получаются большие отклонения.

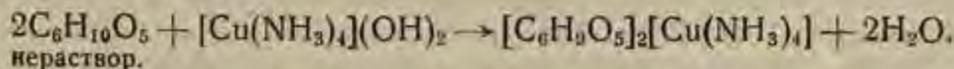
Закон действия масс указывает, следовательно, на то, что целлюлоза реагирует с медью в виде молекул $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Установившееся равновесие зависит от температуры. Это сказывается на уменьшении величины вращения (от $- \rightarrow +$) с повышением температуры. Равновесие смещается в сторону оптически неактивной или очень мало активной целлюлозы. Мы изучили зависимость от температуры и нашли, что влияние последней зависит от общей концентрации. При общей концентрации в 14 мг-молей (медь + целлюлоза) в 100 см³ раствора (независимо от избытка или недостатка меди) изменение температуры на 1° вызывает изменение на 0,3%; при общей концентрации в 5,0 мг-молей—изменение равно 0,5% на 1°. Других концентраций мы не изучали, но вообще можно сказать, что влияние температуры уменьшается с увеличением общей концентрации. ²

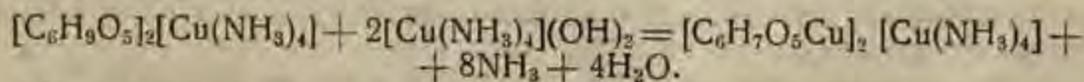
Зависимостью равновесия от температуры объясняется, вероятно, технически-важное наблюдение, что при низкой температуре можно растворить больше целлюлозы, чем при высокой.

Приняв во внимание все вышеизложенное, можно вывести заключение, что в швейцеровом растворе происходят следующие процессы.

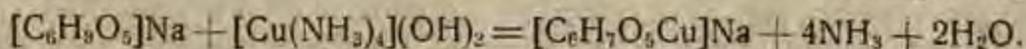
1. В отсутствии щелочи. Как видно из условий равновесия, часть целлюлозы удерживается в растворе благодаря щелочным свойствам медно-аммиачного комплекса:



Образование сильно вращающего комплекса объясняется следующим уравнением:



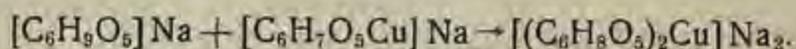
2. В присутствии щелочи. Натрий замещает катионную медь:



¹ Подробности см. А. 435, стр. 14 и 34 (1923).

² Ср. также E. Messmer, Ph. Ch. 126, 379 (1927).

3. В присутствии избытка щелочи. Мы не можем сказать ничего определенного об образовании соединения Норманна. Для тростникового сахара найдено, что при добавлении избытка щелочи образуется комплексное соединение углевода с медью с другими соотношениями между тростниковым сахаром и связанной медью, чем при небольшой концентрации щелочи. Возможно, что это же относится и к целлюлозе; может быть, второе соединение выпадает в осадок вследствие уменьшения ионной диссоциации под влиянием избытка щелочи:



в) Независимость соотношения действующих масс от вязкости швейцеровых растворов

Утверждение, что целлюлоза растворена в медноаммиачном растворе в виде молекул с малым молекулярным весом ($C_6H_{10}O_5 = 162$), находится в противоречии с известной большой вязкостью таких растворов определенных концентраций. По данным коллоидной химии большая вязкость соответствует большим частицам. Правда, измеренная обычным способом вязкость швейцеровых растворов не может быть непосредственно сопоставлена с величиной частиц (ср. стр. 206); но все же должна была бы существовать хоть приближенная связь вязкости исследованных растворов с величиной частиц. Отсюда можно было бы все-таки сделать вывод о большой величине растворенных частиц. Так, напр., растворы некоторых видов целлюлозы (5 мг-мол. $Cu(OH)_2$, 5 мг-мол. $C_6H_{10}O_5$, 20 мг-мол. $NaOH$ и 1000 мг-мол. NH_3 в 100 см³ раствора) имеют вязкость, превышающую при 20° вязкость дистиллированной воды в восемь раз.¹ Растворы большей концентрации, применяемые для прядения искусственного шелка, имеют еще значительно большую вязкость. Необходимо, впрочем, заметить, что эти концентрированные пастообразные растворы до сих пор еще не были изучены поляриметрически, и изучение это вообще трудно выполнимо.

Большое значение имеет то обстоятельство, что поляриметрические свойства швейцеровых растворов не зависят от вязкости.

Это видно из сравнения кривых изменения величины вращения большого числа целлюлозных препаратов различного происхождения с вязкостью этих же препаратов в швейцеровых растворах.

На рис. 37 приведены кривые вращения различных целлюлозных препаратов. Они все совпадают между собой, не считая несущественных отклонений одного исследованного вида хлопка, для которого вращение имеет несколько меньшую величину, повидимому, вследствие недостаточной очистки, а также отклонения вискозного шелка, имеющего меньшую величину вращения, возможно тоже вследствие образования незначительных примесей при получении искусственного шелка.

Для подтверждения этих совпадений на рис. 37 (стр. 202) сопоставлены кривые вращения, при концентрациях от 4 мг-мол. до 7,5 мг-мол., с кривыми химически очень чистой целлюлозы (полученной из перекристаллизованного диацетата целлюлозы). Кроме того, на каждом рисунке приведена для сравнения в виде сплошной линии кривая этого специального сравнительного препарата. Наблюдаемые значения углов вращения различных целлюлозных препаратов обозначены через + и ⊙.

В таблице 23 приведены вязкости растворов этих же образцов целлюлозы в медноаммиачном растворе.

Были взяты растворы, содержащие 5 мг-мол. $C_6H_{10}O_5$, 5 мг-мол. $Cu(OH)_2$, 20 мг-мол. едкого натра и 1000 мг-мол. аммиака на 100 см³ раствора. Так как вязкость растворов быстро падает с течением времени, то в таблице

¹ K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 326 (1925).

приведено также время, прошедшее с начала растворения до момента измерения. Для медленно растворяющихся препаратов вязкость во всех случаях больше, чем для быстро растворяющихся. Отсюда можно предположить, что при равном времени растворения „труднорастворимые“ препараты имели бы еще большую вязкость.

ТАБЛИЦА 23

Вязкость различных препаратов целлюлозы в медно-аммиачных растворах по Гессу, Любичу и Мессмеру

Препарат целлюлозы	Уд. вес раствора	Время от раств. до измерен. в час.	Время истеч. в сек.	Вязкость η при 20°	Вязкость в виде крат. от времени истеч. воды
1. Продвижный хлопок (марка А)	0,945	2,5	125,0	0,0328	3,4
2. Амер. ¹ хлопок (небелен.)	0,945	145	304,0	0,0798	8,3
3. Египетск. ¹ хлопок (небелен.)	0,945	100	297,0	0,0780	8,1
4. Древесная целлюлоза	0,945	30	180,5	0,0496	4,9
5. Рами	0,945	72	222,0	0,0583	6,1
6. Вискозн. шелк из № 4	0,945	5	210,0	0,0551	5,8
7. Мерсериз. хлопок из № 1	0,945	5	137,6	0,0361	3,8
8. Целлюлоза из кристалл. ацетилцеллюлозы (преп. А)	0,945	3	88,5	0,0232	2,4
9. Целлюлоза из кристалл. ацетилцеллюлозы (преп. В)	0,945	3	123,0	0,0323	3,4
10. Целлюлоза из кристалл. ацетилцеллюлозы (преп. С)	0,945	3	131,0	0,0344	3,6
11. Целлюлоза из той же ацетилцеллюлозы до перекристаллиз.	0,945	7	102,4	0,0269	2,8
12. Дистилл. вода	0,998	—	36,5	0,0101	1
13. Медный раствор без целлюлозы	0,942	—	49,3	0,0129	1,35
14. Раствор без меди и без целлюлозы	0,939	—	—	—	—

В последней графе приведены, для сравнения с таблицей 25 на стр. 207, вязкости в виде кратного от времени истечения воды.

При сравнении вращения с вязкостью видно, что величины вязкости значительно расходятся, хотя углы вращения совпадают между собой.

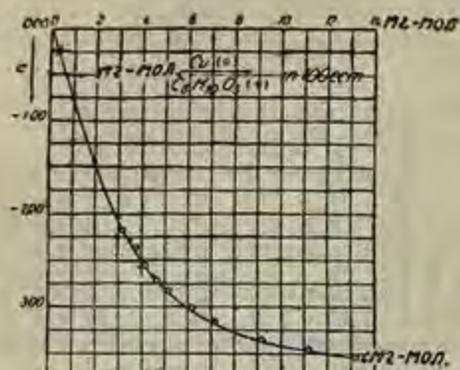
Целлюлоза, полученная из наиболее легко растворимой фракции перекристаллизованной диацетилцеллюлозы, имеет вязкость, приближающуюся к вязкости самого медноаммиачного раствора, не содержащего целлюлозы, препарат же неочищенного американского хлопка имеет в 3,5 раза большую вязкость. В то же время кривая изменения вращения всегда подчиняется закону действия масс в приведенной выше форме.

Мы не сомневаемся, что различную вязкость можно объяснить различной величиной частиц в растворе. В нашем случае, следовательно, взаимодействие между целлюлозой и медью происходит независимо от формы и величины частиц; мы имеем дело с молекулярной реакцией,² которая, очевидно, подчиняется закону действия масс, несмотря на то, что система имеет коллоидные свойства. Эта реакция во многом напоминает поведение некоторых твердых веществ, в первую очередь — цеолитов (пермутитов).³ Но все же здесь имеются существенные отличия от пермутитов, так как мы имеем дело с значительно более дисперсными системами.

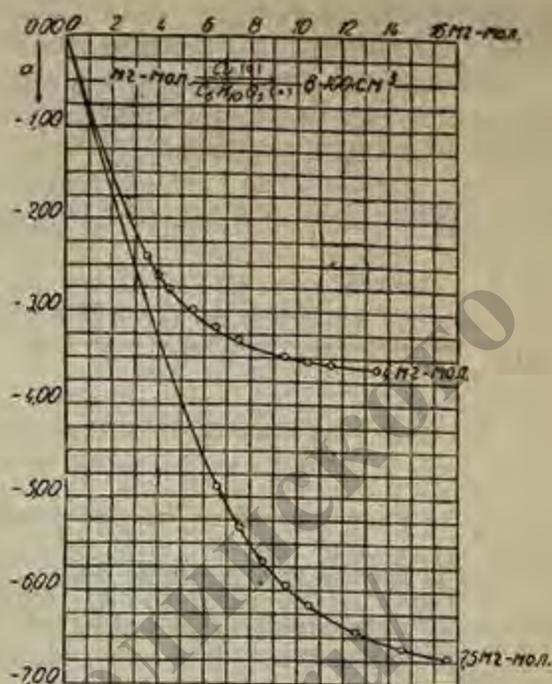
¹ Были исследованы неочищенные сорта хлопка, экстрагированные перед определением 2% раствором едкого натра при 96°.

² К. Hess, № 12, 1150 (1924).

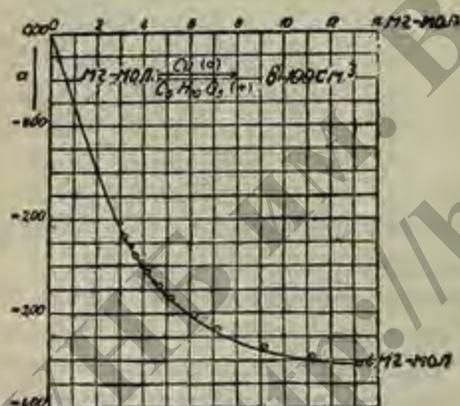
³ H. Freundlich, Kolloidchemie u. Biologie, Th. Steinkopf, Leipzig, стр. 10 (1924). H. Ambrogi Koll. Z. 13, 206 (1913).



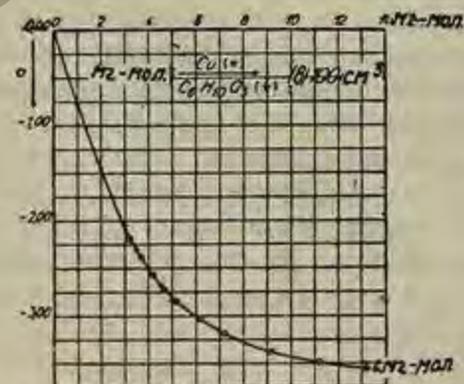
Целлюлоза из кристаллического диацетата целлюлозы, препарат А.



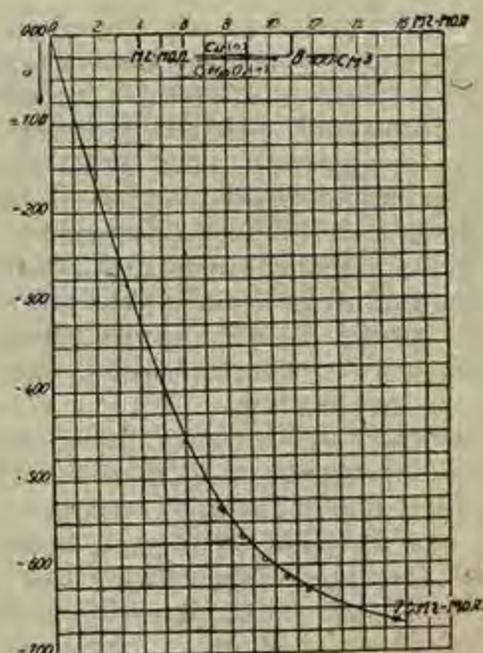
Стандартная целлюлоза (для сравнения) из перекристаллизованного диацетата целлюлозы.



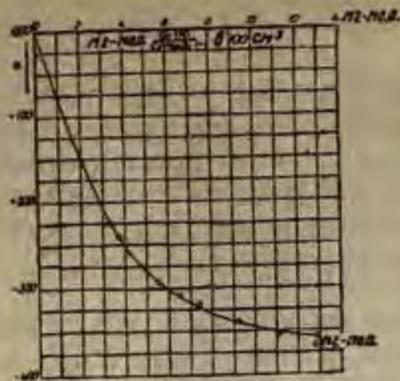
Целлюлоза из кристаллического диацетата целлюлозы, препарат В.



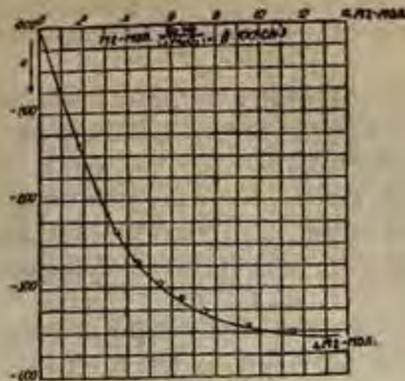
Целлюлоза из кристаллического диацетата целлюлозы, препарат С.



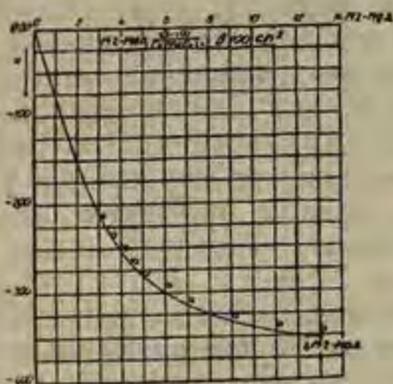
Мерсер. хлопок.



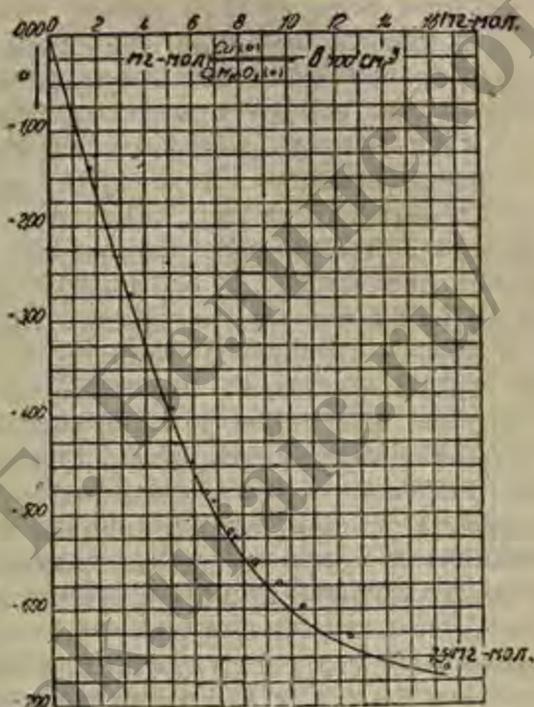
Древесная целлюлоза.



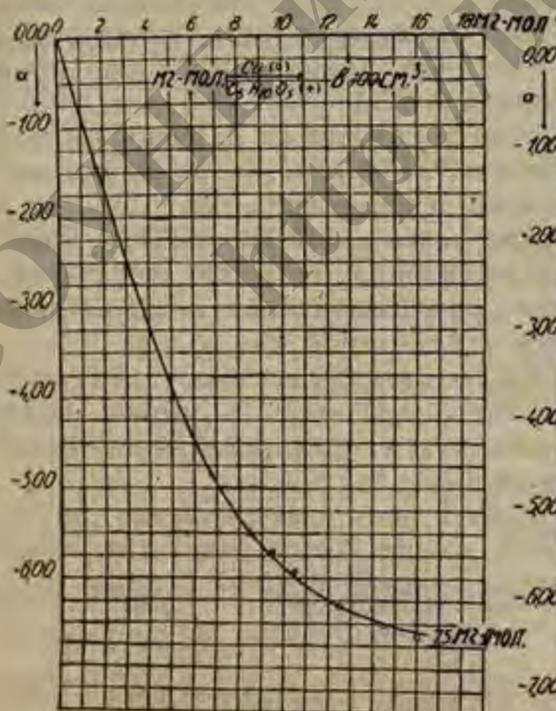
Раши.



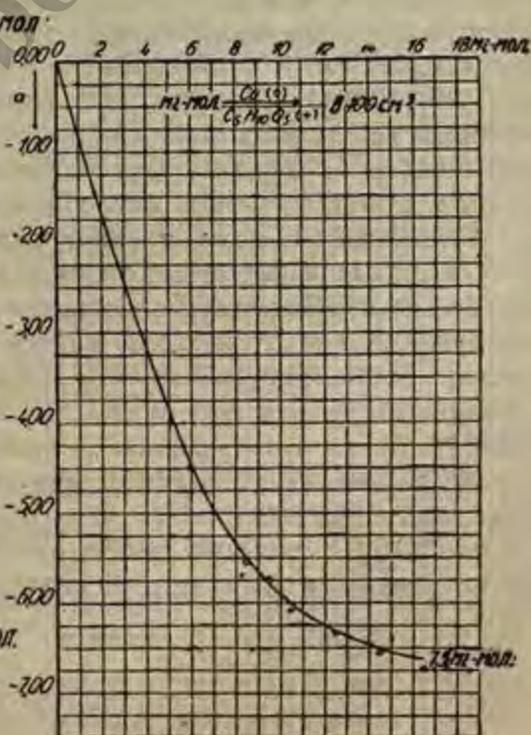
Вискозный шелк.



Хлопок.



Египетск. хлопок.



Америк. хлопок.

Рис. 37. Кривые вращения препаратов целлюлозы различного происхождения.

Так как препараты целлюлозы, диспергированные в различной степени, реагируют с медью поляриметрически, т. е. химически, совершенно одинаково, то можно принять, что это же относится и к целлюлозе, растворенной в швейцеровом растворе в виде молекул. Если наши рассуждения правильны и закон действия масс действительно приложим к исследованным нами случаям, то целлюлоза должна иметь молекулярный вес, соответствующий $C_6H_{10}O_5$.

г) Значение поляриметрического изучения целлюлозы в швейцеровом растворе для исследования ее превращений

Отсутствие зависимости между изменением вращательной способности целлюлозы в медноаммиачных растворах и величиной частиц целлюлозы облегчает резкое разграничение процессов изменения ее состояния (уменьшение или увеличение частиц) от процессов ее химического изменения, напр. при гидролизе. Химически расщепленная целлюлоза, напр. некоторые препараты гидроцеллюлозы показывает меньшую величину угла вращения, чем чистая целлюлоза; уменьшение тем сильнее, чем больше продуктов распада примешано к целлюлозе. Сравнивая значение угла вращения какого-нибудь препарата целлюлозы с величиной вращения чистой целлюлозы, мы можем определить, имеем ли мы дело с препаратом химически чистой целлюлозы. Иногда можно приблизительно определить по величине отклонения угла вращения, много или мало примесей имеется в данном препарате целлюлозы. Если кривые изменения угла вращения идентичны, то отсюда можно сделать вывод о химической чистоте целлюлозы.

Для получения препарата химически чистой целлюлозы мы воспользовались возможностью перекристаллизовать ацетилцеллюлозу; для поляриметрического сравнения мы брали продукт омыления многократно перекристаллизованной диацетилцеллюлозы; предполагалось, что сравнение какого-либо препарата целлюлозы с целлюлозой, полученной из кристаллического ацетата, является наиболее надежным из существующих в настоящее время методов. Целлюлоза из кристаллического ацетата имеет угол вращения, который уже не увеличивается при повторном растворении и кристаллизации ацетата. В таблице 24 приведены отклонения кривых вращения различных препаратов целлюлозы от кривой вращения целлюлозы, полученной при омылении кристаллического ацетата (величины выражены в процентах). Частично приведены те же препараты о которых упоминалось на стр. 201 (препараты 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 10).

Отклонения исследованных препаратов в некоторых случаях не достигают 1% и могут быть оставлены без внимания. Мерсеризованный хлопок имеет больший угол вращения, чем естественный хлопок (ср. рис. 31).

Это объясняется, повидимому, удалением какой-то примеси, имеющейся в сыром хлопке и вращающей в положительную сторону. Основательно, но осторожно очищенный хлопок обладает кривой вращения, которая лишь несущественно отличается от кривой нашей стандартной целлюлозы.

Раньше не было известно столь точного метода изучения целлюлозы, что делало иллюзорной всякую попытку систематизировать химию целлюлозы. Исследователи были принуждены ограничиться внешними признаками, которые часто не выражали сущности изменений целлюлозы.

Мы еще раз подчеркиваем, что только поляриметрическое определение положило основание точной систематике химии целлюлозы; это, между прочим, привело также к выяснению важных понятий гидро-, гидрат- и оксидцеллюлозы.

д) Является ли растворение целлюлозы в медноаммиачной жидкости процессом адсорбции?

По аналогии с действием на целлюлозу едкого натра реакцию целлюлозы с медноаммиачным раствором также пытались объяснить адсорбцией.

ТАБЛИЦА 24

Средние отклонения кривых вращения различных препаратов целлюлозы в медно-аммиачном растворе от вращения целлюлозы, полученной из перекристаллизованной ацетилцеллюлозы, по Гессу с сотрудниками

Препарат целлюлозы	Отклонение вращения в %
1. Древесная целлюлоза	— 0,08
2. Рами	— 1,04
3. Америк. хлопок	+ 0,9
4. Египетск. хлопок	— 0,05
5. Продажи. хлопок	— 2,08
6. Мерсериз. хлопок	+ 1,11
7. Медный шелк ¹	— 1,54
8. Медноаммиачн. шелк, нераствор. в 2-н. NaOH, остаток ¹	— 1,62
9. Медноаммиачн. шелк, растворимый в 2-н. NaOH, часть ¹	— 2,14
10. Вискозный шелк	— 2,57
11. Гидроцеллюлоза из мерсер. хлопка	— 6,95
12. Гидроцеллюлоза из вискозн. шелка	— 6,96
13. Гидроцеллюлоза из медноаммиачн. шелка	— 5,68
14. Целлюлозодекстрин.	— 21,27

По Берль и А. Иннес² можно рассматривать растворение, как коллоидальный процесс. „Коллоидальная часть аммиачной гидроокиси меди образует с коллоидом „целлюлозой“ адсорбционное соединение, растворимое в аммиаке“. Подобным образом стараются объяснить явления растворения исследователи, точка зрения которых прямо противоположна чисто химическому объяснению явления.

Баур³ пытался приложить законы адсорбции к поляриметрическим измерениям. Он исходил из предположения о двухфазности швейцерового раствора и о распределении меди между водной и целлюлозной фазами.

Обозначая концентрацию меди в целлюлозе через (Cu_2) , концентрацию меди в воде, при состоянии равновесия, через (Cu_w) , мы можем написать следующее уравнение адсорбции:

$$(Cu_2) = C(Cu_w)^{\frac{1}{n}},$$

где C — константа адсорбции, а n — адсорбционный показатель.

Если a и b — исходные концентрации меди и целлюлозы в 100 см^3 раствора α — измеренный угол вращения и φ — константа вращения,⁴ то:

$$(Cu_2) = \frac{\alpha\varphi}{b} \text{ и } (Cu_w) = a - \alpha\varphi,$$

откуда адсорбционная константа

$$C = \frac{\alpha\varphi}{b(a - \alpha\varphi)^{\frac{1}{n}}}$$

Комбинируя попарно измеренные величины a и a_1 , соотв. b и b_1 , мы получаем достаточно хорошее постоянство величин C , n и соотв. φ .

¹ Ср. соответств. кривые вращения на рис. 91.

² E. Berl и A. Innes, Z. Angw. 23, 987 (1910).

³ E. Baug, Koll. Z. 36, 257 (1925).

⁴ Константы обозначены здесь несколько иначе, чем у E. Baug'a, во избежание путаницы при сравнении с уравнениями, основанными на законе действия масс.

Отсюда Баур сделал вывод, что наблюдаемые величины углов вращения могут быть изображены адсорбционной изотермой, т. е. что взаимодействие целлюлозы с медноаммиачным раствором является адсорбционным процессом.

Гесс и Мессмер¹ указали, что постоянства величин C и φ еще недостаточно для вышеизложенных выводов; они решили ближе проверить это постоянство при помощи интерполирования. Для этого они брали два по возможности далеко стоящих друг от друга (крайних) значения наблюдаемых величин, вычисляли промежуточные значения с средними константами, получали адсорбционную кривую и сравнивали ее с наблюдаемой кривой. Той же проверке было подвергнуто вышеприведенное уравнение, основанное на

законе действия масс. Результат проверки приведен на рис. 38. Уравнение, основанное на законе действия масс, показывает полное совпадение наблюдаемых и вычисленных величин, для уравнения же, выведенного из законов адсорбции, вычисленные значения значительно отклоняются от наблюдаемых во всей области концентраций растворов: эти отклонения значительно превышают степень точности измерений.

К. Гесс и Мессмер предполагают поэтому, что взаимодействие целлюлозы с реактивом Швейцера является специфически химической реакцией,² регулируемой законом действия масс.

е) Общие данные о вязкости швейцеровых растворов

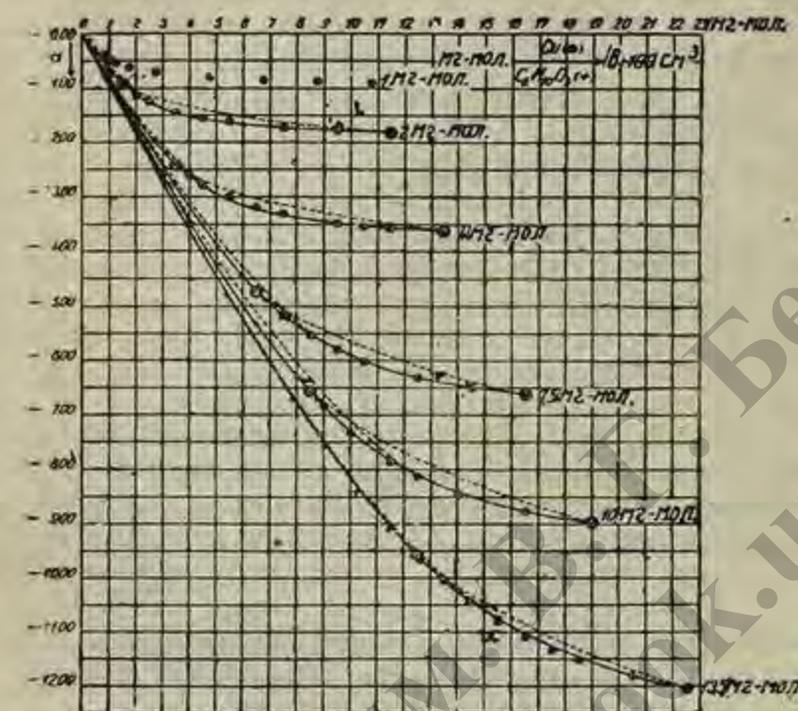


Рис. 38. Сравнение уравнений для швейцеровых растворов, основанных на законе действия масс и на законе адсорбции (по Гессу и Мессмеру). Сплошные кривые вычислены на основании закона действия масс, пунктирные на основании закона адсорбции.

Для технической оценки препаратов целлюлозы производятся измерения вязкости растворов целлюлозы. Это основано на наблюдении о существовании определенной связи между вязкостью какого-нибудь раствора целлюлозы и ее технической пригодностью; большая вязкость соответствует более ценному материалу, меньшая вязкость — менее ценному. Этому правилу подчиняются не только растворы целлюлозы в швейцеровом реактиве, но и растворы ее нитро-, ацетил- и алкилпроизводных в органических растворителях.

Согласно взглядам коллоидной химии предполагают, что вязкость целлюлозного раствора соответствует величине мицелл растворенного препарата целлюлозы. По мнению В. Гесса,³ изучавшего коллоидные растворы крахмала, белков и желатины, подобное утверждение правильно лишь условно. Скорости истечения целлюлозных растворов, измеренные до сих пор почти исключительно при помощи вискозиметра Оствальда, не дают непосредственно величины вязкости раствора; они зависят также от эластичного действия

¹ К. Hess и E. Messmer, Koll. Z. 36, 261 и след. (1925).

² См. также рассуждения в оригинальных статьях.

³ W. R. Hess, Koll. Z. 27, 154 (1920); ср. также Hatschek, Koll. Z. 13, 88 (1913); E. Roth, 1a, Bio. 98, 34 (1919).

коллоидного раствора, которое не связано с вязкостью раствора. В. Гесс избегает вредного влияния эластичности, проявляющегося при нормальных измерениях в вискозиметре Оствальда, для чего он увеличивает внутреннее трение, обуславливающее вязкость, увеличивая скорость истечения; при этом становится возможным пренебречь влиянием эластичности. Для достижения своей цели В. Гесс пользуется приспособлением,¹ в котором определенный объем испытуемого раствора просасывается из сосуда через капиллярную трубочку. Полученная этим способом скорость истечения практически соответствует действительной вязкости раствора. До сих пор опубликовано еще мало исследований, в которых были изучены независимо друг от друга вязкости и величины частиц в растворе, с целью сопоставления обоих свойств. Опыты Бильца² с декстринами из крахмала показывают, что существует тесная зависимость между молекулярным весом, определенным по осмотическим методам, и вязкостью растворов.³

В связи с техническим значением этого соотношения для целлюлозных препаратов, было бы желательно провести подобное же изучение швейцеровых растворов, тем более, что в настоящее время можно ожидать более удовлетворительных результатов, чем раньше, так как субстрат подобных растворов поддается теперь точному химическому определению. Существующий в настоящее время цифровой материал, касающийся растворов целлюлозы, принуждает нас делать лишь самую грубую оценку связи измеренной вязкости с величиной частиц в растворах.

К тому же приведенные в литературе опытные данные получены без принятия мер предосторожности, описанных на стр. 211—212; поэтому они имеют очень ограниченную ценность для разрешения проблемы.

ТАБЛИЦА 25

Вязкость различных препаратов целлюлозы в медноаммиачном растворе по Осту

№. № по порядку	Препарат целлюлозы	Вязкость ⁴ 20°
1	Гигроскопическая вата	18
2	Гигроскопическая вата, выдержанная 15 часов при 120—125°	11
3	Сырой хлопок (образец I)	30
4	Сырой хлопок, выдержанный 15 часов при 120—125°	13
5	Хлопок (образец II) очень хорошо очищенный	11
6	Хлопок (образец II), выдержанный 15 часов при 120—125°	8
7	Сырой хлопок (образец I), обраб. 24 часа на холоду 5% NaOH	29
8	Американский сырой хлопок	16
9	Американский сырой хлопок, обраб. 24 часа на холоду 5% NaOH	16
10	Хлопчатобумажная ткань, слабо отбеленная	13
11	Фильтровальная бумага, беззольная (Шлейхер и Шюльль)	3,5
12	Бумага из сульфитной целлюлозы, лучшая очистка для целлулоида	10
13	Сырой хлопок (образец I), 1 час мерсериз. на холоду 20% NaOH	36
14	Созревшая алкалицеллюлоза:	
	а) Гигроскопическая вата (I), мерсериз. на холоду 20% NaOH, отпрессованная и сохраненная в банке с пришлиф. пробкой в течение 6 месяцев	7,5
	б) То же, сохраненная 2 года	3
15	Медноаммиачный шелк (глянцштофф, Эльберфельд)	4
16	Вязкозный шелк	2,9
17	„Гидроцеллюлоза“ по Жирару	2—2,5

¹ W. Stauff привел обзор всех методов измерения вязкости, Koll. Z. 37, 397, особенно стр. 400 (1925); ср. далее Gibson и Jacobs, Soc. 117, 472 (1920); Gibson, Spencer и Mc. Call, Soc. 117, 483 (1920).

² W. Biltz, Ph. Ch. 83, 703 (1913).

³ Ср. оценку у Н. Freundlich, Kapillarcapnemie, Leipzig, стр. 747 (1922).

⁴ Цифры, стоящие у Оста после запятой, опущены.

В таблице 25 приведена сводка данных Оста¹ о вязкости некоторых природных целлюлозных волокон и целлюлозных препаратов, подвергнутых предварительной обработке. При получении растворов не были соблюдены необходимые меры предосторожности. Но так как при растворении и измерении соблюдались одни и те же условия для всех препаратов, то полученные цифры могут быть сопоставлены между собой, что особенно важно.

Вязкость приведена в виде кратного от времени истечения того же объема воды при температуре в 20°. Исследованные растворы содержали 12,34 мг-моля $C_6H_{10}O_5$ (т. е. 1% раствор целлюлозы), 20,45 мг-моля меди и около 1175 мг-молей аммиака в 100 см³ раствора.

Сравнивая эту концентрацию с концентрацией растворов, изученных Гессом, Мессмером и Любичем (ср. стр. 200), мы видим, что Ост пользуется примерно в 2,5 раза более крепким раствором в отношении целлюлозы и примерно в 4 раза более крепким в отношении меди. Величины вязкости, полученные Остом, в большинстве случаев все же соответствуют нашим данным; это объясняется главным образом, тем, что Ост, во-первых, работал в присутствии воздуха, и, во-вторых, производил свои измерения 24 часа после растворения; оба эти фактора значительно уменьшают величину вязкости. Поэтому нельзя непосредственно сравнивать данные Оста с нашими данными. Но все же они приводят к тем же выводам. Для облегчения сравнения мы привели в таблице 23, стр. 201, в графе 6 числа, полученные из сравнения со временем истечения воды; подобные же числа приводятся в таблице Оста.

Приведенные величины вязкости не дают возможности абсолютного суждения о величине частиц в растворе; кроме того по вышеуказанным причинам опыты Оста не сравнимы с нашими опытами. Но все же можно сделать общий вывод, что вязкость целлюлозы в швейцеровом растворе в значительной степени зависит от происхождения и предварительной обработки препарата.

Как было показано в параграфе в), большое различие в вязкости не всегда обусловлено химическим распадом целлюлозы; химическое расщепление играет роль лишь в тех случаях, когда кривые вращения растворов отличаются от кривых чистой целлюлозы. Мы не можем с уверенностью сказать ни об одном препарате Оста, что он содержит только целлюлозу: 14а и б и 17, наверное, содержат целлюлозу, в значительной степени расщепленную химически, но для большинства препаратов можно предположить, что они химически достаточно чисты. В общем можно сказать, что сырой хлопок во всех случаях имеет наивысшую вязкость; вязкость тем меньше, чем интенсивнее проводилась предварительная обработка; целлюлоза, полученная из многократно перекристаллизованного ацетата, обладает вязкостью, приближающейся к вязкости самого медноаммиачного раствора, не содержащего целлюлозы.

Обращает на себя внимание несколько большая вязкость мерсеризованного хлопка по сравнению с немерсеризованным. Возможно, это объясняется тем, что при набухании в растворе едкого натра из хлопка удаляются некоторые количества растворимых в щелочи примесей, понижающих вязкость. Можно привести также другие причины (отделение целлюлозы с более мелкими мицеллами).

Хотя в настоящее время еще не имеется данных об абсолютной величине мицелл целлюлозы в швейцеровом растворе, но так как теперь доказано, что большие различия в вязкости не связаны с химическим различием целлюлозы, то можно предположить с большой вероятностью, что различие вязкости

¹ H. Ost, Z. Angw. 24, 1892 (1911); ср. также более новые исследования R. Joynner, Soc. 121, 1511 (1923); C. 1923 IV, 378; Soc. 121, 2395; C. 1923 III, 744 (1923); F. Farrow и S. Neale, T. Inst. 15, 157 (1924), реф. Cell. 5, 99 (1924); A. Hall, Pulp and Paper Mag. 22, 870 (1924) реф. Cell. 5, 100 (1924); ср. также A. Hall, Cotton-Cellulose, изд. Ern. Benn, Lim. London, стр. 134, 135 (1924); F. Hahn и H. Bradshaw, Ind. Eng. 18, 1259 (1926), реф. Cell. 8, 34 (1927).

зависит от различной величины медноцеллюлозных мицелл (величины части в растворе).¹

Таким образом, величина частиц в растворе примерно соответствует состоянию растворяемой твердой целлюлозы: в твердой целлюлозе должны существовать частицы такой же величины и формы, как и те, которые имеются в растворе.

Величина мицелл, меняющаяся в зависимости от предварительной обработки и определенная на основании измерений вязкости, является с одной стороны выражением изменчивости самих мицелл, не связанной с изменениями молекул целлюлозы, с другой стороны, указывает на существование известной инертности мицелл, которые сохраняют до известной степени свою форму, как в растворах, так и в твердом состоянии (ср. также стр. 223, 245 и 268).

ж) Методика

Подготовка целлюлозы. Сырой хлопок должен быть обезжирен до растворения в медноаммиачном растворе. Если при этом преследуется цель изучения свойств первоначального естественного волокна, то обезжиривание следует производить при помощи горячего бензола и спирта (ср. стр. 138 и след.) или же обработкой теплым раствором едкого натра не крепче 2%.

Следует тщательно избегать более энергичной предварительной обработки. После удаления жиров и смол волокна лучше смачиваются реактивами и становятся доступнее действию растворителей (ср. ниже о подготовке для технических целей).

Приготовление медноаммиачного раствора. При лабораторных опытах лучше всего пользоваться гидратом окиси меди. Устойчивый гидрат окиси меди можно легко получить по рецепту Габермана.² Сначала осаждают основной сульфат меди, действуя аммиаком на раствор медного купороса; этот основной сульфат имеет состав $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Его обрабатывают при комнатной температуре 2-н. раствором едкого натра. После основательной промывки³ водой, спиртом и эфиром и сушки при температуре не выше 80° , получается рыхлый светлосиний порошок, который полезно просеять перед применением через тонкое сито. Полученный препарат легко отвешивается и может сохраняться неограниченное время.

Для растворения по возможности хорошо перемешивают в круглодонной колбе соответствующие количества воздушно-сухой целлюлозы и гидрата окиси меди; затем смачивают смесь небольшим количеством концентрированного аммиака (10-н., т. е. $\sim 20\%$ раствор), при чем масса быстро набухает. Время, необходимое для набухания, различно в зависимости от характера взятой целлюлозы; когда масса достаточно сильно набухла, добавляют 20% аммиака до объема, соответствующего требуемой концентрации. Для очень точных исследований, например, для поляриметрических измерений, определений вязкости

¹ Следовало бы изучить методы, применяемые для измерения величины частиц [ср. H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Akad. Verlagsges. G. m. b. H. Leipzig, стр. 543 и след., 751 и след. (1922)] с точки зрения пригодности их для исследования швейцеровых растворов. Нужно во всяком случае иметь в виду, что частицы подвержены чрезвычайно быстрым изменениям, соответствующим уменьшению вязкости, особенно если не приняты меры к удалению воздуха. Кроме того нельзя забывать, что частицы, по всей вероятности, не одинаковы по величине и возможно, что на ряду с крупными коллоидными частицами в растворе имеется даже некоторое количество молекул лярно-растворенного медноцеллюлозного соединения. Поэтому особенно рекомендованный метод определения величины частиц гидрофильных золь при помощи измерения диффузии в данном случае дает весьма сомнительные результаты; ср. у H. Freundlich, *Kapillarchemie*, стр. 756. K. O. Herzog и D. Klügel излагают в предварительном сообщении [*Koll. Z.* 39, 250 (1926)] свои попытки измерения диффузионных коэффициентов целлюлозы в швейцеровом растворе. При этом, как будто, не было обращено достаточного внимания на влияние воздуха. Поэтому до окончания работы трудно судить о полученных результатах.

² J. Habermann, *Z. a. Ch.* 50, 318 (1906).

³ Гидрат окиси меди может сохраняться лишь при условии полнейшей промывки.

и т. п., безусловно необходимо производить измерение без доступа воздуха; это легко выполняется в круглодонной колбе с двумя трубочками с крапками.

Для трудно растворимого неочищенного сырого хлопка полезно брать на 1 моль целлюлозы больше 1 моля гидрата окиси меди. Растворимость гидрата окиси меди в 20% аммиаке равна при комнатной температуре около 1,2% (12 мг-молей в 100 см³ раствора). Легко растворимые препараты целлюлозы, полученные, напр., омылением эфиров, можно переводить в раствор даже при некотором недостатке меди; чем легче растворяется препарат, тем больше может быть недостаток меди. Очищенные препараты хлопка в общем также могут быть растворены с помощью количества меди меньшего, чем молекулярное соотношение.

Различная легкость перевода целлюлозы в раствор, в зависимости от предварительной обработки и естественного происхождения, заслуживает особого внимания с точки зрения теории набухания. Дело не в легкой или трудной растворимости, как, напр., в случае растворения солей в воде, когда растворимость точно определяется условиями равновесия между раствором и твердой солью. В нашем случае растворение является переходом от стадии ограниченного набухания к мицеллярному раствору; переход подчиняется неизвестным еще законам.¹ Повидимому для различных видов целлюлозы переход совершается с различной скоростью, которая может колебаться от 0 до ∞. В случае большой скорости мы получаем коллоидный раствор (неограниченное набухание). В случае очень малой скорости процесс практически останавливается на состоянии, выражающемся внешне в набухании (ограниченное набухание).

Замечательно, что целлюлоза отнюдь не ведет себя всегда как вещество однородное, особенно в случае древесной целлюлозы, а также рами и других; одна часть препарата часто растворяется значительно скорее, чем другая, которая после первоначального набухания настолько сопротивляется дальнейшему растворению, что внешне кажется, что она остается совершенно нерастворимой.² Причины этого явления до сих пор еще не выяснены.

Ост³ при получении швейцеровых растворов пользуется не гидратом окиси меди, а вышеупомянутым габермановским основным сульфатом. Эта соль растворяется в аммиаке в сухом состоянии труднее, чем во влажном; поэтому ее применяют в виде пасты. Это, понятно, очень неудобно для точной дозировки, напр. для поляриметрических определений. К тому же растворы содержат сульфатные ионы. Таким образом следует предпочесть для точных измерений устойчивый гидрат окиси меди, полученный из габермановского соединения.

Непосредственное растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе происходит часто неравномерно и медленно; поэтому в технике пользуются другими условиями растворения, а не теми, которых необходимо придерживаться при точных исследованиях. В технике применяют, для ускорения процесса растворения, более энергичную предварительную обработку целлюлозы. М. Фремери и Урбан⁴ считают полезной энергичную отбелку сернистокислыми солями или гипохлоритами. Фольцер⁵ предварительно обрабатывает хлопок в течение нескольких часов при 119° щелочью, которая содержит 5% едкого натра и 3% соды. Далее советуют для ускорения обрабатывать целлюлозу озоном⁶ в содово-щелочной среде. Подобная обработка разрыхляет волокно и делает его более доступным для быстрого и полного растворения. При этом необходимо считаться с небольшим, но все

¹ Ср. также W. Ostwald, Koll. Z. **41**, 163 (1927).

² Ср. K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. **444**, 292, 294 (1925).

³ H. Ost. Z. Angw. **24**, 1893 (1911).

⁴ M. Fremery и J. Urban, D. R. P. 111 313, реф. Sùvern, стр. 254.

⁵ J. Foltzer, F. P. 345 687, реф. Sùvern, стр. 255.

⁶ E. Crèlière, D. R. P. 187 263; реф. Sùvern, стр. 256; ср. там же другие предложения.

же достаточно серьезным, в случае точных исследований, расщеплением целлюлозного вещества.

Возможно, что именно эта небольшая примесь продуктов распада ускоряет растворение.

Другой очень действительной обработкой целлюлозы, нашедшей большое техническое применение, является, по Фремери, Урбану и Броннерту,¹ предварительная мерсеризация концентрированными едкими щелочами. Согласно патенту Броннерта² для этого следует отжать полученную при мерсеризации натронную целлюлозу от избытка щелочи и сейчас же перемешать в месильной машине с сульфатом меди; во время перемешивания с целлюлозой образуется комплексное соединение с медью; при соприкосновении этой массы с аммиаком происходит немедленное растворение.

Соединение операций получения медного раствора и растворения целлюлозы встречается также во многих патентах. Так, напр., хорошо перемешивают целлюлозу с пастой гидрата окиси меди, смесь смачивают аммиаком и затем растворяют;³ или же целлюлоза предварительно пропитывается аммиаком и затем перемешивается с гидратом окиси меди⁴ или с основным сульфатом меди⁵ и затем растворяется в аммиаке и т. п.

В настоящее время почти всегда сначала готовят в голландере суспензию целлюлозных волокон в растворе сульфата меди и затем добавляют раствор едкого натра; тесная смесь целлюлозы с гидратом окиси меди отфильтровывается на нутче и растворяется в аммиаке.

Эти же методы отчасти пригодны и для точных научных опытов. Но предложены также и другие способы, которые кажутся нам весьма сомнительными с точки зрения желательности наибольшего сохранения целлюлозы; напр. способ⁶ перемешивания целлюлозы с металлической медью, с превращением меди на волокне в гидрат окиси или в аммиачный гидрат окиси меди. С этой целью смесь целлюлозы с медью обрабатывается водным аммиаком и кислородом (воздухом). Всеми было подтверждено указание Берля и Иннеса⁷ об исключительной чувствительности целлюлозы к воздуху в медноаммиачном растворе; поэтому подобные методы растворения навряд ли оставляют целлюлозу без изменений.

Наконец, мы еще упомянем, что в технике также пользуются увеличением растворимости целлюлозы в медноаммиачном растворе при добавлении щелочи.⁸ Если добавлено столько щелочи, что в швейцеровом растворе существует фактический избыток щелочи, то весьма вероятно происходит вышеупомянутое замещение катионной меди на NaOH, от чего и зависит увеличение растворимости.

Из приведенного в книге Швальбе патента Прудомма⁹ (повышение растворимости при добавлении едкого натра) я не могу вывести суждения, существует ли действительно избыток щелочи после растворения: для растворения применяют непосредственно сульфат меди и затем добавляют не более 2 молей NaOH на 1 моль CuSO₄; таким образом, весьма вероятно, что количество едкого натра только достаточно для превращения сульфата в гидрат окиси, но не содействует растворению в вышеуказанном смысле.

Что касается других добавок, значение которых часто еще не разъяснено научно, то я отсылаю непосредственно к соответствующей патентной литературе.

¹ M. Fremery, J. Urban и E. Bronnert, D. R. P. 119 098; реф. Süvern, стр. 255.

² E. Bronnert, D. R. P. 109 996, реф. Süvern, стр. 268.

³ J. P. Bemberg, A. G., D. R. P. 174 508; реф. Süvern, стр. 271.

⁴ Hanauer Kunstseidenfabrik, G. m. b. H., D. R. P. 231 693; реф. Süvern, стр. 297.

⁵ Hanauer Kunstseidenfabrik, G. m. b. H., D. R. P. 235 219; реф. Süvern, стр. 298.

⁶ J. P. Bemberg, A. G., D. R. P. 162 866; реф. Süvern, стр. 269.

⁷ Cp. Prud'homme, Soc. Dy. 1891, 148, а также K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 316 (1925).

⁸ Linkmeyer, D. R. P. 183 153; Süvern, стр. 278.

⁹ M. Prud'homme, F. P. 344 138; Süvern, стр. 261.

Измерение вязкости швейцеровых растворов. До сих пор еще не производились измерения внутреннего трения швейцеровых растворов в аппаратуре В. Гесса.

При измерении вязкости швейцеровых растворов, независимо от применяемого метода, необходимо учесть исключительную чувствительность к воздуху, в присутствии которого вязкость быстро падает. Следует также обратить внимание на то, что и в отсутствии воздуха вязкость уменьшается с течением времени. Для трудно растворимых сортов целлюлозы вязкость меняется даже во время самого растворения; найденная величина вязкости не соответствует состоянию раствора непосредственно после растворения. При устранении воздуха время растворения целлюлозы значительно удлиняется.¹

Ниже мы опишем в общих чертах многократно с успехом примененный нами прибор, который обеспечивает достаточно полное² устранение воздуха.

В колбе *K* (рис. 39) целлюлозный препарат смешивается с соответствующим количеством гидрата окиси меди; при открытом кране *H*₁ пропускают через *A* в течение одного часа водород для вытеснения воздуха. Затем через капельную воронку *T* добавляется необходимое количество растворителя (аммиак или аммиак с едким натром). Для ускорения растворения прибор устанавливается на взбалтывающую машину. По окончании растворения для определения скорости истечения жидкость продавливают при помощи водорода выше метки *M*₁ и затем дают ей стекать при открытом кране *H*₂ и закрытом *H*₁ от метки *M*₁ до метки *M*₂. *V*—ртутный запорный вентиль. Отсчет производится обычным образом при помощи секундомера.

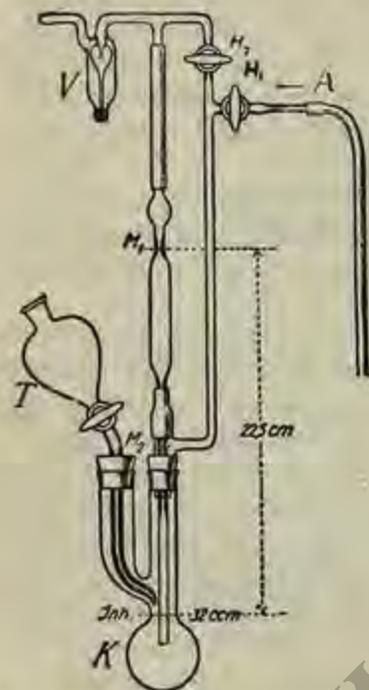


Рис. 39. Прибор для определения вязкости швейцеровых растворов.

з) Осаждение целлюлозы

Целлюлоза осаждается из швейцера раствора при прибавлении кислот, щелочей, нейтральных солей, спирта и т. п. Целлюлоза выделяется также в сосуде для электролиза, в анодном пространстве, вследствие обеднения раствора медью³ (ср. стр. 195).

Можно также достигнуть осаждения прибавлением металлического цинка, который переходит при этом в раствор, а медь выделяется. В виду большого значения осаждения целлюлозы из швейцеровых растворов, для промышленности искусственного шелка было предложено много способов такого осаждения.

При добавлении к швейцеровому раствору разведенной кислоты (серной или уксусной) при помешивании, целлюлоза выделяется в виде желатинообразной набухшей массы. Эта масса промывается водой (лучше всего в центрифуге) до удаления солей и избыточной кислоты; вода вытесняется затем спиртом и эфиром. Целлюлоза получается при этом в виде легко растираемого сухого порошка, слегка окрашенного в темноватый или желтый цвет, вследствие присутствия красящих веществ, примешанных в незначительном количестве к растительной сырой целлюлозе (ср. стр. 144). При работе

¹ E. Berl и A. Innes, Z. Angw. 23, 987 (1910); R. Joynet, Soc. 121, 2395 (1922); C. 1923 III, 744; ср. особенно K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 316 (1925). Я установил совместно с Ljubitsch (еще не опубликовано), что в медноаммиачном растворе целлюлоза поразительно быстро окисляется кислородом воздуха до шавелевой и угольной кислот. Таким образом уменьшение вязкости в присутствии воздуха объясняется также химическим расщеплением; аналогичное происходит при действии воздуха на алкалицеллюлозу.

² Другое устройство см. напр. у Small, Ind. Eng. 17, 515 (1925); C. R. Genung, Ind. Eng. 19, 476 (1927).

³ Ср. также E. Taylor и E. Chandler, A. P. 1590592; C. 1926 II, 2248.

с хорошо очищенной и беленой целлюлозой получается почти белый целлюлозный порошок.

Совершенно в другом виде получается целлюлоза при осаждении по методам, применяемым в промышленности искусственного шелка.

Продавливая раствор, обладающий чрезвычайно большой вязкостью, через мелкие отверстия в осаждающую жидкость, мы получим целлюлозу в виде нитей, которые нашли большое применение под названием медного шелка (Э. Тиле).¹ Подробности можно прочесть в соответствующей литературе.²

При осаждении щелочами получается вышеупомянутая меднощелочная целлюлоза, описанная впервые Р. Линкмейером;³ она была получена им при попытках прядения в концентрированных щелочах. Согласно Норману, а также К. Гессу и Е. Мессмеру, в этом соединении содержится на 12 С атомов—1 атом Си и 2 атома Na. Для выделения из этого осадка самой целлюлозы сперва промывают свежий осадок водой, при чем удаляется главное количество меди и едкого натра, для удаления же остатка меди необходима обработка разведенной уксусной кислотой. По А. Крахту⁴ целлюлоза осаждается из швейцеровых растворов также и при помощи раствора соды.

Кислые соли, например, бисульфаты и т. п., конечно, реагируют как кислоты и непосредственно выделяют целлюлозу из раствора. Так же действует и цианистый калий,⁵ который реагирует с образованием растворимой цианистой меди. Вопрос об осаждении другими нейтральными солями пока еще слишком мало разработан и не систематизирован.

Полученная при осаждении целлюлоза („гидратцеллюлоза“) химически не отличается от целлюлозы, взятой для растворения. Так, напр., продукт осаждения вновь растворяется в медноаммиачном растворе и показывает такой же угол вращения, как и естественные волокна. Полученные из продуктов осаждения триацетат, триметилат и триэтилат имеют такие же углы вращения в органических растворителях, как и соответствующие соединения из естественных волокон.

Но важным отличием является растворимость свежего осадка в 2-н. растворе NaOH (8%).⁶ Эта растворимость быстро уменьшается, однако, с течением времени, что напоминает свойства некоторых неорганических коллоидов, напр., кремнекислоты, гидрата окиси алюминия и др., которые также растворяются в щелочи в свежесосажденном состоянии, но при стоянии (при „старении“) перестают растворяться или растворяются не вполне.

Наблюдаются также различия и в скорости химического взаимодействия: осажденные препараты, в зависимости от способа осаждения и последующей сушки, иногда реагируют значительно труднее, чем естественные волокна. Наконец и рентгенограммы осажденных препаратов отличаются от рентгенограмм природных волокон,—они аналогичны рентгенограммам мерсеризованных волокон.⁷

Различия в скорости химического взаимодействия продуктов осаждения можно объяснить склеиванием мицелл, благодаря чему уменьшается их внутренняя поверхность, и становится невозможным типичное для целлюлозы взаимодействие во всей массе вещества. Различие же рентгенограмм до сих пор еще не может быть объяснено.

¹ Cp. Ch. Ztg. 50, 481 (1927); L. Despaissis, F. P. 203 741 (1890); H. Pauly, D. R. P. 98 642 (1897), cp. Süvern, стр. 182/183.

² Süvern, стр. 182 до 361; V. Hottenroth, Die Kunstseide, S. Hirzel, Leipzig, стр. 287 (1926).

³ R. Linkmeyer, F. P. 347 960; Süvern, стр. 316.

⁴ A. Kracht, F. P. 355 064; Süvern, стр. 204.

⁵ Cp. K. Hess, Z. Angw. 37, 995 (1924); диссерт. N. Ljubitsch, Berlin, стр. 42 (1926).

⁶ G. Bumcke и R. Wolfenstein, B. 32, 2501 2502 (1899); Cross-Bevan, стр. 33 приведено в первом издании 1895 г. Cp. также K. Hess, Weltzien и E. Messmer, A. 435, 139 (1923).

⁷ Cp. K. Hess, A. 435, 112, 142 (1923); R. Herzog, N. 12, 958 (1924).

4. Растворение целлюлозы при действии щелочи и сероуглерода

В 1893 году английские химики Кросс и Бивен,¹ имеющие большие заслуги в деле исследования целлюлозы, опубликовали патент, согласно которому щелочная целлюлоза при действии на нее сероуглерода становится растворимой в воде и из этого раствора (вискозы) „целлюлоза может быть снова осаждена без изменения ее первоначальных свойств“. Это наблюдение приобрело в последующее время еще большее техническое значение, чем наблюдение Швейцера о растворении целлюлозы в медноаммиачной жидкости.

С целью более детального изучения этого явления, процесс растворения щелочной целлюлозы в результате действия сероуглерода может быть сравнен с процессом растворения целлюлозы в медноаммиачной жидкости. Возможно, конечно, что причины, обуславливающие оба процесса, являются причинами одного и того же порядка, т. е. оба процесса могут быть сведены к образованию солеобразных соединений между целлюлозой или алкалицеллюлозой и веществами, обуславливающими растворение. Однако процессы, обуславливающие растворение щелочной целлюлозы в результате действия сероуглерода, еще совершенно неясны. Если при растворении целлюлозы в медноаммиачном растворе определение вращательной способности дает указание на характер процесса, то для характеристики реакции, происходящей при взаимодействии с CS_2 , такого точного показателя нет, и в этом случае принуждены, большей частью, ограничиться недостаточно точными исследованиями свойств растворов (вискозы).

В исследовательских работах часто указывается на крайне незначительную возможность объяснения этих процессов. Поэтому в последующем изложении мы уделим больше внимания описанию явлений, чем пересказу многочисленных попыток их объяснения.

Растворение целлюлозы в растворе щелочи и сероуглероде можно разделить на 3 операции: 1) При действии на целлюлозу 15—18% ² NaOH образуется щелочная целлюлоза, которая после отжима избытка щелочи содержит количество едкого натра, приближенно отвечающее соотношению $\frac{1C_6H_{10}O_5}{2NaOH}$.³ 2) Щелочная целлюлоза обрабатывается сероуглеродом. Сероуглерода берется такое количество, чтобы оно отвечало соотношению $\frac{1C_6H_{10}O_5}{1CS_2}$. При работах с небольшими количествами продукта сероуглерода берется несколько больше, в производстве⁴ значительно меньше (только $\frac{3}{4}$ этого количества, ср. стр. 216). При этом процессе, наряду с окрашиванием волокна в желтый или грязновато-коричневатый цвет, происходит постепенное ослизнение и превращение продукта в студенистую массу. 3) Этот продукт растворяется в воде⁵ или в разбавленной щелочи,⁶ при чем, в зависимости от обстоятельств, образуются более или менее вязкие окрашенные в грязновато-коричневый цвет растворы.

В виду большого значения этих растворов для технических целей (получение искусственного шелка,⁷ так называемого вискозного шелка) отдельные стадии этого процесса служили предметом многочисленных исследований, на которых и основываются представления о характере протекания реакции.

¹ С. Cross, E. Bevan и C. Beadle, D.R.P. 70 999; ср. Süvern, стр. 367 и след.; Cross-Bevan, стр. 25, 247, 338.

² Концентрация щелочи, применяемой для работы у различных авторов, несколько различна. Ср. С. Cross, E. Bevan и C. Beadle, В. 26, 1093 (1893); Cross-Bevan, стр. 247; Stern, Journ. Soc. Dy, 19, стр. 230 (1903); реф. Ch. Z. 28, стр. 718 (1904); H. Ost Westhoff и Gessner, A. 382, 349 (1911); Rassow и M. Wadewitz, J. pr. 106, 310 (1923); E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 19 (1926). Обычно применяют 18—18,5% щелочь.

³ Содержание щелочи обычно немного выше.

⁴ См. напр. E. Berl и J. Bitter, Cell. 7, 142 (1926).

⁵ С. Cross и E. Bevan, D.R.P. 70 939.

⁶ D.R.P. 183 623.

⁷ См. по этому вопросу K. Süvern, Die künstliche Seide, ihre Herstellung und Verwendung, 5 изд. Springer (1926); V. Hottenroth, Die Kunstseide, Leipzig (1926); R. Hersog, Kunstseide, Berlin (1927).

Наиболее важными являются свойства растворов, полученных в результате растворения в воде или в щелочи продукта, полученного при взаимодействии с сероуглеродом (операция 3). Эти растворы характеризуются значительными изменениями вязкости со временем: непосредственно после получения растворов вязкость быстро падает,¹ проходит через минимум, затем снова медленно повышается и перед окончательным желативированием становится очень значительной. Изменение вязкости имеет большое значение при получении искусственного шелка из прядильных растворов. Процесс, обуславливающий эти изменения, носит название процесса созревания.

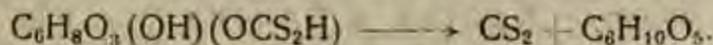
а) Химические исследования

Кросс и Бивен,² позднее Ост, Вестгофф и Гесснер,³ а также Хейзер и Шустер⁴ исследовали процесс аналитически. Они осаждали продукт из раствора, в различные стадии его созревания, спиртом или уксусной кислотой и поваренной солью и анализировали его. Все авторы единодушно пришли к заключению, что осажденный продукт содержит, наряду с углеводами, серу и щелочь и что во время процесса созревания количество $C_6H_{10}O_5$ по отношению к S и Na увеличивается. Если сразу после растворения в воде или в щелочи отношение серы и едкого натра к углеводу отвечает приблизительно (согласно оптимальным соотношениям при операциях 1 и 2) $1C_6H_{10}O_5 : 1CS_2 : 2NaOH$, то после некоторого времени начинается быстро прогрессирующий процесс уменьшения содержания серы и щелочи. Осаждающийся в конце процесса студенистый углевод не содержит серы и, согласно детальным исследованиям Оста и сотрудников,⁵ имеет тот же состав $C_6H_{10}O_5$, что и целлюлоза.

Кросс и Бивен пытались объяснить процесс сравнением действия сероуглерода на алкалицеллюлозу с процессом образования соли ксантогеновой кислоты из алкоголята и сероуглерода; они принимали первичный продукт реакции за щелочную соль целлюлозо-ксантогеновой кислоты, при чем целлюлозной группой связывается еще второй атом натрия



Так как при растворении в воде можно ожидать частичного гидролиза ксантогената целлюлозы на свободную ксантогеновую кислоту и щелочь, а свободная ксантогеновая кислота распадается в воде на спирт и сероуглерод,⁶ то наблюдаемое постепенно прогрессирующее уменьшение в осажденном продукте содержания серы и щелочи и последующее выпадение целлюлозы⁷ подтверждает эту точку зрения:



Эти вполне аналогичные соотношения между простым ксантогенатом⁸ и получающимся первичным продуктом реакции привели уже давно⁹ (эта точка

¹ См. напр. H. Ost, F. Westhoff и L. Gessner, A. 382, 352 (1911); E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 45 (1926).

² C. Cross и E. Bevan, B. 34, 1513, особенно 1518/1519 (1901).

³ H. Ost, F. Westhoff и L. Gessner, A. 382, 349 и след. (1911).

⁴ E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 17, особенно 19 и след. (1926).

⁵ H. Ost, F. Westhoff и L. Gessner, A. 382, 356 (1911); ср. также C. Cross и E. Bevan, B. 26, 1094 (1893).

⁶ W. Zeise, Pogg. 35, 500 (1835; см. также H. Halban и A. Kirsch, B. 45, стр. 2418 (1912), Ph. Ch. 82, стр. 325 (1913); Halban и Hecht, Z. El. Ch. 24, стр. 65 (1918).

⁷ Ср. также E. Berl и J. Bitter, Cell 7, 143—145 (1926).

⁸ См. напр. E. Berl и J. Bitter, Cell 7, 137—138 (1926).

⁹ C. Cross, E. Bevan и C. Beadle B. 26, 1096 (1893).

зрения выдвигается и в новых работах)¹ к тому взгляду, что процесс созревания основывается на гидролитическом отщеплении группы CSSNa . Процесс значительно ускоряется при повышении температуры. При понижении температуры устойчивость вязкозных растворов значительно увеличивается.

Этот взгляд, находит некоторое подтверждение в известном факте, что созревание замедляется с увеличением в вискозе концентрации щелочи. Прибавка щелочи сдвигает равновесие в сторону, благоприятствующую существованию ксантогената, и тем самым мешает распаду свободной ксантогенатовой кислоты на целлюлозу и сероуглерод (см. также стр. 220 и след).

Менее единодушными являются взгляды на точный состав ксантогената, образующегося в начале процесса, и на продукт, осаждаемый в различные стадии процесса созревания. Точки зрения различных авторов сходятся, как будто, на том, что первичный продукт представляет более или менее однородное химическое соединение и что в реакцию ксантогенирования вступает не больше 1 молекулы CS_2 на 1 группу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.² В то время как Кросс и Бивен, а также и Ост с сотрудниками,³ исходят из вышеприведенной схемы протекания реакции, Каррер и Лизер,⁴ а также Хейзер и Шустер в последнее время приходят к выводу, что первичный продукт реакции содержит 1 мол. CS_2 на 2 группы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Значительные трудности, выявившиеся на пути получения сходящихся результатов анализа, не должны удивлять, так как для определения однородности продукта не имеется никакого критерия. Прежде чем не будет найдена возможность получать исследуемое производное целлюлозы в кристаллической форме, едва ли удастся получить однородный продукт, благодаря быстрой разлагаемости препарата.⁵ Если точка зрения Каррера и Лизера правильна, то из нее вытекает, что ксантогенат целлюлозы получается из алкалицеллюлозы ($2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}$), образующейся при обычных условиях мерсеризации. Так как эту алкалицеллюлозу можно считать, согласно „лестничной“ кривой мерсеризации Гладстона-Фивега (см. стр. 185), с большей степени вероятности за химическое соединение и так как кроме того рентгенографические исследования⁶ ясно говорят за химическую природу мерсеризации, то все это указывает на существование химического соединения щелочной целлюлозы с сероуглеродом. Для разрешения вопроса о том, является ли первичный продукт, получающийся в результате взаимодействия сероуглерода со щелочной целлюлозой, вообще стехиометрическим соединением, известное указание дает тот факт, что для получения вязкозных растворов вообще не требуется стехиометрических соотношений компонентов.⁷ То обстоятельство, что для технического получения вискозы применяют только $\frac{3}{4}$ того количества сероуглерода, которое Кросс и Бивен считали теоретически необходимым, вызывает, согласно Берлю и Биттеру, „сильные сомнения в стехиометрическом характере реакций“. Согласно опытам Берля и Биттера, для ксантогенирования достаточно даже около $\frac{3}{5}$ того количества сероуглерода, которое требуется по формуле Кросса и Бивена, т. е. еще меньше, чем это требуется по формуле Каррера и Лизера и Хейзера и Шустера.⁸

¹ Н. Ost и сотрудники, A. 382, 349, 353 (1911); B. Rassow и M. Wadewitz, J. pr. 106, стр. 307 (1923); Berl и Bitter, Cell. 7, стр. 146 (1926); E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, стр. 23 (1926).

² Ср. особенно E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 27—29 (1926); E. Berl и J. Bitter, Cell. 7, 138—140 (1926). Противоположную точку зрения см. R. Wolfenstein и E. Oeser [B. 56, 785 (1923); Kunsseide 7, 74 (1925); реф. Cell. 6, 123 (1925)].

³ Н. Ost и сотрудники A. 382, 350 (1911).

⁴ P. Karrer и T. Lieser, Cell. 7, 3 (1926).

⁵ См. напр. C. Cross, E. Bevan и C. Beadle, B. 26, 1095 (1893); H. Ost и сотрудники A. 382, стр. 350 (1911).

⁶ J. Katz и H. Mark, Ph. Ch., 115, 385 (1925); J. Katz и W. Vieweg, Z. El. Ch. 31, 157 (1925).

⁷ J. Burette, F. P. IV/1430221; E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 32 (1926); E. Berl и J. Bitter, Cell. 7, 149 (1926).

⁸ Об этом наблюдении и о выводах см. Cell. 7, 47, п. 5 (1926).

Несмотря на убедительность этих данных, они все же не исключают наличия химического взаимодействия. Необходимо вспомнить, что целлюлоза переводится в раствор или может быть удержана в растворе¹ уже при действии одной щелочи и что в вязких растворах щелочная целлюлоза может находиться в таком равновесии с ксантогенатом целлюлозы, которое соответствует неполному переходу в ксантогенат:



Мы обращаем внимание на этот факт потому, что при растворении целлюлозы в швейцеровом реактиве процесс протекает по такой же схеме.² Несмотря на то, что было с полной достоверностью установлено наличие химического соединения между целлюлозой и медью, которое соответствует соотношению $\frac{1Cu}{1C_6H_{10}O_5}$ и является причиной процесса растворения, однако на основании равновесия между целлюлозой, переведенной в результате действия щелочи в раствор, и соединением целлюлозы с медью—целлюлоза может быть удержана в растворе при уменьшении количества меди на 20% по сравнению с тем количеством меди, которое должно соответствовать стехиометрическим соотношениям при соединении ее с целлюлозой.

При определении точного состава осажденных продуктов, образующихся в процессе созревания, трудности становятся еще большими. На основании соотношения щелочи и серы в осажденном продукте был сделан вывод о наличии химического соединения, и с большей или меньшей степенью вероятности установлена формула для этого соединения.⁴ Однако доказательства этого положения не имеется ни в более старых работах Кросса и Бивена, ни в более новых детальных исследованиях Хейзера и Шустера⁵. В отличие от Кросса и Бивена, а также и от Оста и его учеников—Хейзер и Шустер осаждали ксантогенат из подкисленного уксусной кислотой раствора поваренной солью. Преимущество этого метода заключается в том, что кроме щелочи ксантогенатной группы продукт не содержит больше щелочи, связанной или механически удержанной целлюлозой; недостатком же этого метода является большая разлагаемость ксантогената в кислом осадительном растворе. Если даже анализы в отношении Na:S и дают приблизительно постоянные соотношения 1:2 для осажденного продукта, то это обстоятельство еще не доказывает однородности осажденного продукта. Постоянные соотношения характеризуют только, что в препаратах Хейзера и Шустера сера и щелочь связаны в ксантогенатной группе CSSNa в молекулярных соотношениях. Поэтому та точка зрения, что соотношения серы и щелочи к целлюлозе могут явиться характеристикой различных соединений с переменной величиной молекулы целлюлозы, не является доказанной на основании этих фактов. Возможно, и я считаю это предположение в настоящее время наиболее вероятным, что эти соединения представляют из себя различные смеси регенерированной целлюлозы с ксантогенатом целлюлозы.⁶ Определенным выводом из этих исследований является только тот факт, что с процессом созревания уменьшается количество ксантогенатных групп по отношению к целлюлозе.

Кроме непосредственного аналитического определения состава продуктов, осажденных из вязкого раствора,—пробовали определять состав ксантогената и путем титрования. Так как уксусная кислота не отщепляет щелочи, связанной с ксантогенатной группой, то путем титрования уксусной кислотой можно определить ту часть щелочи, которая не связана с ксантогенатной

¹ K. Hess, W. Weltzien и E. Messmer, A. 435, 120 и след. (1923).

² Совершенно также протекает процесс и в том случае, если состав щелочной целлюлозы формулировать $[(C_6H_9O_5)Na]$. О составе алкалицеллюлозы см. стр. 183.

³ K. Hess и E. Messmer, A. 435, 10 (1923).

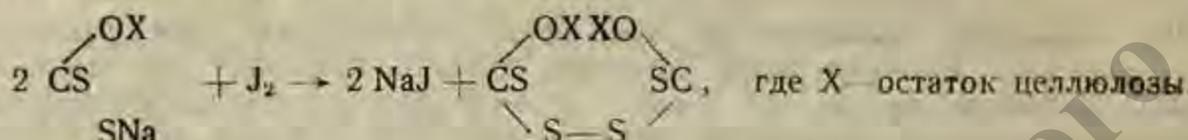
⁴ См. напр. C. Cross и Bevan, B. 34, 1518/1519 (1901); H. Ost и сотрудн., A. 382, 353 (1911); E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 20, 22 (1926).

⁵ E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 21, 22 (1926).

⁶ См. также выводы E. Berl и J. Bitter, Cell. 7, 143 (1926).

группой. Общая щелочность определяется путем титрования минеральной кислотой, а щелочь, связанная с ксантогенатом, определяется как разность результатов обоих титрований.

Другой метод титрования основывается на старом наблюдении Кросса и Бивена ¹ о том, что ксантогенат осаждается из раствора при действии раствором иода с образованием иодистого натрия, при чем в соответствии с ходом реакции ² образуются дисульфиды:



Эта реакция применена Иентгеном ³ для количественного определения ксантогенатных групп. При этом определении необходимо учитывать, что при процессе созревания вязкого раствора в результате отщепления ксантогенатных групп образуются продукты, содержащие серу как тритиокарбонат натрия (см. стр. 219) и др., которые также реагируют с иодом. Для того, чтобы получить возможность определять ксантогенатные группы, титруют сначала в растворе минеральной кислоты, при чем определяются только побочные (вторичные) продукты, содержащие серу, в то время как ксантогенатные группы отщепляются в виде сероуглерода, который не реагирует с иодом, а затем в уксуснокислом растворе, в котором группы ксантогеновой кислоты являются устойчивыми и реагируют с иодом, согласно вышеприведенной схеме. ⁴ Разница между результатами титрования и дает содержание ксантогенатных групп. На рис. 40 ⁵ приведен расход иода, соответствующий числу ксантогенатных групп для растворов вискозы в различные стадии созревания (для трех вязких растворов, отвечающих кривым 1, 2 и 3). Расход иода дан в так называемых „иодных числах“, т. е. в см^3 0,1_v раствора иода, расходуемого на 100 см^3 исследуемого вязкого раствора. Иодные числа уменьшаются с увеличением степени созревания вязких растворов, т. е. количество ксантогенатных групп уменьшается. Эти данные согласуются таким образом с аналитическими исследованиями продуктов, осажденных из вязких растворов в различные периоды созревания.

Так как по уравнению на стр. 218 иод реагирует с ксантогенатной группой в тех же молекулярных соотношениях, как это имеет место при титровании минеральной кислотой, то иодные числа являются идентичными с данными, получаемыми при титровании кислотой. ⁶

В заключение необходимо отметить, что Лейхс ⁷ пробовал определять процесс созревания путем непосредственного определения сероуглерода, выделяющегося при подкислении ксантогената минеральной кислотой, и пришел к выводу, что отношение сероуглерода к целлюлозе во время созревания остается постоянным. Сделанный им отсюда вывод, что во время процесса созревания не происходит отщепления ксантогенатных групп, был подвергнут критике Царттом и Менкмейером, ⁸ которые вполне основательно указали на то, что при определении сероуглерода определяется не только та часть сероуглерода, кото-

¹ C. Cross и E. Bevan, В. 26, 1096 (1893); В. 34, 1517/18 (1901).

² E. Desains, A. Ch. (1) 20, 498 (1817).

³ Jentgen, Kunststoffe, I, 165 (1911); в отношении проведения метода см. предложения E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 27, примеч. 32; D. Faust, E. Graumann и E. Fischer, Cell. 7, 165 (1926); при титровании надо брать минимальный избыток уксусной кислоты.

⁴ Эта устойчивость имеет место только в известных пределах. См. R. Bernhardt, Kunstseide 8, 18, 173 (1926).

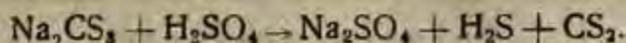
⁵ Пример взят из статьи J. D'Ans и A. Jäger'a, Kunstseide 8, 57 (1926).

⁶ См. новые определения E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 21 (1926).

⁷ K. Leuchs, Ch. Z. 47, 801 (1923); см. также R. Herzog и K. Hegel, Koll. Z. 35, 196 (1925).

⁸ A. Zart и Mönkemeyer, Ch. Z. 48, 192 (1924).

рая содержится в ксантогенатных группах, но и та часть, которая отщепилась во время процесса созревания и находилась в растворе. При этих обстоятельствах вполне возможно, что количество сероуглерода во время созревания было найдено постоянным. Де-Висс¹ обратил внимание на то, что при подкислении вязких растворов минеральной кислотой сероуглерод выделяется в результате разложения не только ксантогенатных групп, но и побочных (вторичных) тритиокарбонатов:



Поэтому выделяющийся при подкислении сероуглерод не может служить достаточно точным критерием для определения ксантогенатных групп в созревших растворах. Для того чтобы отделить в этих растворах сероуглерод, выделяющийся из ксантогената, от сероуглерода, образующегося при разложении тиокарбоната, де-Висс подкисляет сначала раствор уксусной кислотой для разрушения тиокарбоната и удаляет затем образовавшийся при разложении тиокарбоната сероуглерод путем экстрагирования эфиром. Если затем продукт обрабатывать минеральной кислотой, то выделяется сероуглерод, который соответствует только сероуглероду из ксантогенатных групп; определяя его, получают действительное содержание ксантогенатных групп.

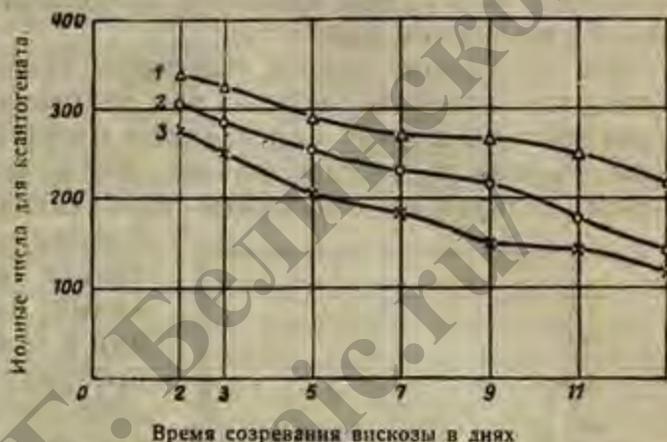
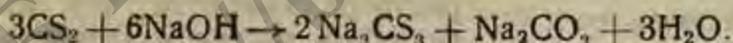


Рис. 40. Расход йода на вязкие растворы в различные стадии созревания.

Во время созревания вязких растворов происходят процессы, которые можно свести, главным образом, к процессу постепенного изменения отщепляющегося во время созревания сероуглерода в результате взаимодействия его со щелочью, имеющейся в растворе. Сероуглерод реагирует со щелочью, образуя тритиокарбонат:



Наличие тритиокарбоната² обуславливает появление быстро усиливающегося желтого и красного окрашивания вязких растворов. Ксантогенат целлюлозы сам по себе бесцветен.³ При подкислении тритиокарбонат распадается на сероуглерод и сероводород, таким образом он обуславливает образование сероводорода при подкислении вязкого раствора.

Тиокарбонат распадается незначительно также и в щелочном растворе с выделением сероводорода, так что вязкий раствор всегда немного пахнет сероводородом:



Сероводород в щелочной среде образует сульфиды, так что в созревшем вязком растворе имеются и сульфиды. При очень осторожном осаждении ксантогената целлюлозы поваренной солью можно отделить полностью эти побочные продукты. Побочные продукты, содержащие серу, остаются в маточном растворе;⁴ их можно разрушить также при действии органических

¹ G. de Wyss, Ind. Eng. 17, 1043 (1925).

² Об определении тритиокарбоната в вязком растворе йодом см. J. Fukushima, Takamatsu и S. Watanabe, Cellulose Industry, Tokio (Abstrakts) 3, 25 (1927).

³ См. опыты P. Karrer и Th. Lieser, Cell. 7, 3 (1926).

⁴ J. D'Ans и A. Jäger, Kunstseide 8, 43 (1926).

кислот, а также сернистой кислоты или бисульфита натрия, при чем ксантогенат остается без изменения. При действии органических кислот из тиокарбоната выделяется преимущественно сероводород, при действии сернистой кислоты или бисульфита—тиосульфат натрия, при чем раствор одновременно обесцвечивается.

б) Коллоидно-химические исследования

Явления вязкости

Так как первичный ксантогенат целлюлозы растворяется в воде или в щелочи не молекулярно, а только коллоидально, то при процессе растворения и, прежде всего, при процессе созревания очень большую роль играют коллоидно-химические процессы.

Это положение нельзя понимать, однако, таким образом, что процесс набухания щелочной целлюлозы при действии сероуглерода или последующее диспергирование в воде или в едком натре, а также медленное осаждение целлюлозы из этих растворов можно обосновать, как бы это ни было желательно, одним детальным описанием протекающих коллоидно-химических процессов.

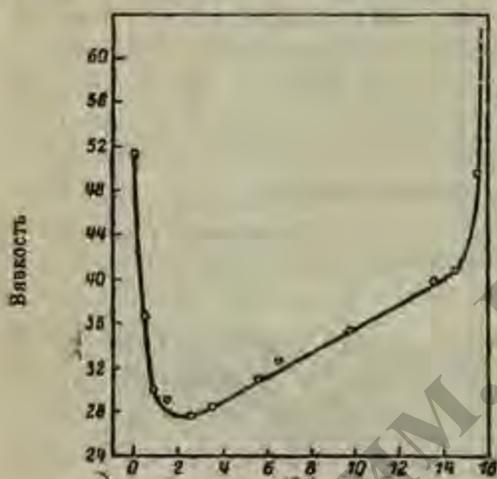
Коллоидно-химические процессы являются только внешними сопровождающими явлениями, которые наблюдаются при растворении и при разложении продуктов химического превращения целлюлозы. Коллоидно-химические процессы необходимо рассматривать, как вторичные явления, и они могут быть поняты только в связи с химическими процессами.

В данном случае коллоидно-химические процессы играют исключительно важную роль, так как от них в значительной степени зависит качество искусственного шелка, получаемого из коллоидных растворов.

Основными характеристиками коллоидного раствора являются, как известно, вязкость, величина частиц и явления коагуляции. Поэтому обращено большее внимание на детальное определение этих факторов для растворов ксантогената. Определения вязкости и

скорости коагуляции показали, что пригодность вязких растворов для прядения в различных стадиях процесса созревания в значительной степени зависит от этих факторов. Более детальные сведения об этих соотношениях еще не известны.

Как уже было указано выше, вязкие растворы, полученные путем растворения первичного продукта (ксантогената целлюлозы) в воде или в щелочи, характеризуются прогрессирующими во времени изменениями вязкости. На рис. 41 приведен пример изменения вязкости 2% вязкого раствора¹ (измерения производились в вискозиметре Оствальда. Об этом аппарате см. стр. 206). Непосредственно после растворения вязкость быстро падает, а затем снова увеличивается, сначала медленно, потом очень быстро. Таким образом, мы имеем в данном случае минимум вязкости.² Эти явления находят частичное объяснение в химических процессах. Увеличивающийся гидролиз ксантогенов групп приводит к регенерации целлюлозы, которая, вслед-



Время созрев. вискозы в днях

Рис. 41. Изменения вязкости в зависимости от степени созревания вискозных растворов.

¹ Этот пример взят из работы E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 45 (1926); дальнейшие примеры см. Ost и сотрудн., A. 382, 352 (1911) и Berl и Lange, Cell. 7, 146 (1926); Микоуата, Koll. Z. 42, 350 (1927).

² См. Микоуата, Koll. Z. 42, 353 (1927).

ствие ее нерастворимости, коагулирует и постепенно повышает вязкость.¹ Сильное уменьшение вязкости только в незначительной степени объясняется химическими изменениями, а главным образом сводится, как это справедливо указали Хейзер и Шустер,² к тем условиям, при которых ксантогенат диспергируется в растворе. Даже если вскоре после растворения и получается однородный раствор, то процесс растворения на этом повидимому не заканчивается; процесс перехода более грубых частиц в более мелкие продолжается, и этим явлением и обуславливается уменьшение вязкости. Это представление можно еще более уточнить, если допустить, что при растворении ксантогенат целлюлозы переходит сначала в раствор с величиной частиц, приблизительно равной первоначальным размерам мицелл целлюлозы, а затем эти частички уменьшаются, в зависимости от концентрации вязкозных растворов, в результате действия растворителя. Неизменяемость величины частиц производных целлюлозы при растворении особенно твердо установлена для ацетилцеллюлозы; также и в медноаммиачном растворе целлюлоза растворяется вначале с величиной частиц, равной величине частиц в твердом состоянии. Только с течением времени изменяется величина частиц в растворе, что также характеризуется постепенным уменьшением вязкости.

Вязкость и изменения вязкости вязкозных растворов зависят от различных факторов, точно установить которые до настоящего времени не представляется возможным, так как вязкость вязкозных растворов в значительной степени зависит от степени предсозревания, затем от предварительной обработки применяемых образцов целлюлозы и от происхождения целлюлозы. Вязкость и изменения вязкости зависят, кроме того, от концентрации целлюлозы в растворе, и, наконец, большое значение имеет и концентрация щелочи.

Если влияние концентрации целлюлозы в вязкозном растворе на вязкость можно легко уяснить, при чем можно предполагать меньшую вязкость разбавленных растворов по сравнению с концентрированными, что и наблюдается фактически, то влияние других факторов выяснено значительно менее.

Степень предсозревания влияет двояко на вязкость вязкозных растворов. Согласно данным Кросса и Бивена, Оста и сотрудников,³ Рассова и Вадевитца,⁴ вязкость вязкозных растворов уменьшается с увеличением степени предсозревания. Это влияние на вязкость вязкозных растворов выявляется сначала в интервале начального уменьшения вязкости: уменьшение вязкости в одинаковые промежутки времени тем больше, чем меньше было время предсозревания; это влияние выявляется с другой стороны и при достижении минимальной вязкости, при чем с увеличением степени предсозревания возрастание вязкости происходит медленнее и в меньшей степени (см. рис. 42).⁵ Кривая 1 показывает изменение вязкости для раствора ксантогената в воде при продолжительности предсозревания в 1 день. На кривой 2 дано изменение вязкости того же раствора при продолжительности предсозревания в 6 дней.

Для того, чтобы уяснить значение процесса предсозревания для вязкозного процесса, нужно сначала несколько подробнее сказать о самом этом процессе. Наиболее характерным изменением, которое претерпевает целлюлоза при процессе предсозревания, является, как это установили Хейзер и Шустер,⁶ увеличение растворимости целлюлозы в 8% растворе NaOH и одновременное

¹ Целлюлоза осаждается исключительно в виде плотных студней; Микояма рассматривает процесс осаждения, как чисто коллоидно-химический процесс Koll. Z. 42, 79, 180 (1927).

² E. Heuser и M. Schuster, l. c., стр. 45; см. также P. Waentig, Koll. Z. 41, 152 (1927).

³ H. Ost, F. Westhoff и L. Gessner, A. 382, 352 (1911).

⁴ B. Rasso и M. Wadewitz, J. pr. 106, 303, 321 (1923).

⁵ Пример взят из работы H. Ost и сотрудников, A. 382, 352 (1911).

⁶ E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 41/42 (1926); см. также P. Waentig, Koll. Z. 41, 156 (1927).

уменьшение вязкости целлюлозы в медноаммиачном растворе. После того, как Гессом и Мессмером¹ было доказано, что целлюлоза, растворимая в щелочах (так называемая целлюлоза А), химически идентична с целлюлозой волокна, то не исключена возможность, что и при предсозревании целлюлоза, ставшая растворимой в щелочах, химически в основном не отличается от исходной целлюлозы. Определение удельных вращений в медноаммиачных растворах, вязкость которых была определена Хейзером и Шустером, могло бы легко дать ответ на этот вопрос. Если считать, согласно исследованиям Гесса и Мессмера, что растворимая в щелочах целлюлоза, образующаяся при предсозревании, в основном химически не отличается от целлюлозы волокна, то увеличивающуюся с увеличением времени предсозревания растворимость целлюлозы в щелочах можно объяснить: 1) изменением и деформацией кристаллитов,

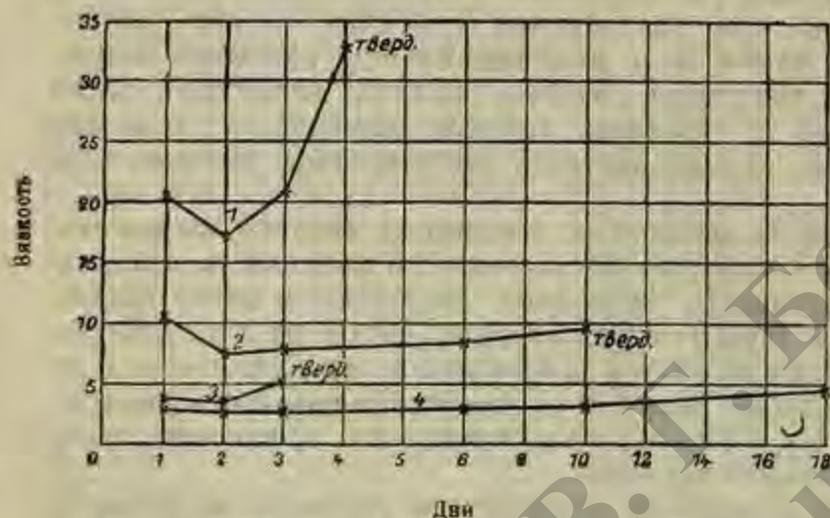


Рис. 42. Зависимость изменения вязкости вязкого раствора от времени предсозревания.

и с поляриметрическими определениями по Гессу и Мессмеру.

Если по вопросу о влиянии предварительной обработки целлюлозы на вязкость вязких растворов и нет систематических исследований, то все же отдельные наблюдения имеются. Согласно Вентигу² вязкий раствор, полученный из мелкоизмельченного в сухом состоянии хлопка, обладает в три раза меньшей вязкостью по сравнению с вязкостью вискозы, полученной из обычного хлопка. Такой же небольшой вязкостью обладают и вязкие растворы, полученные из целлюлозной слизи. Таким образом, значительное механическое изменение волокна целлюлозы обуславливает уже сильное уменьшение вязкости вязких растворов. Также влияет и предварительное нагревание целлюлозы. Согласно исследованиям Шардонне³, Берля,⁴ Рассова и Вадевитца,⁵ предварительно высушенная целлюлоза дает вязкие растворы с меньшей вязкостью, даже при нагревании до 100°, хотя при этой температуре возможность химического воздействия, по видимому, исключена.

В отношении зависимости вязкости вязких растворов от естественного происхождения целлюлозы, согласно опытам Берля и Ланге,⁶

¹ K. Hess и E. Messmer, A. 435, 7 (1923); K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch A. 444, 287 (1925).

² Различные наблюдения говорят о наличии подобного действия кислорода воздуха, в том числе и тот известный факт, что заметный эффект предсозревания имеет место только тогда, когда предсозреванию подвергается щелочная целлюлоза в отжатом состоянии (при доступе воздуха), но не погруженная в щелочь (без доступа воздуха). P. Waentig, Koll. Z. 41, 155 (1927).

³ P. Waentig, Textilforschung 3, 154 (1921); Koll. Z. 41, 156 (1927).

⁴ H. Chardonnet, D. R. P. 64 031.

⁵ E. Berl, D. R. P. 199 885.

⁶ B. Rassow и M. Wadewitz, J. pr. 106, 299 (1923).

⁷ E. Berl и A. Lange, Cell. 7, 146 (1925).

благодаря чему при растворении в 8% NaOH воздействие этого реагента на целлюлозу значительно облегчается; 2) параллельным возрастанием, с увеличением времени предсозревания, количества примесей (возможно в результате действия кислорода воздуха),² которые равномерно распределяются в материале и которым также можно приписать ускорение растворения продукта. Этот вопрос может быть разрешен только объединением рентгенографического метода с коллоидохимическими измерениями

можно сказать, что вязкость вязкозных растворов, полученных из древесной целлюлозы, меньше, чем вязкость растворов, полученных при тех же условиях из линтера. Берль и Ланге объясняют это обстоятельство большей величиной мицелл у целлюлозы линтера.

Ряд опытов показывает, что вязкость вязкозных растворов, полученных из растворимой в щелочах целлюлозы А, которая согласно поляриметрическим исследованиям медноаммиачных растворов химически не отличается от природной целлюлозы, значительно ниже и составляет $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ от вязкости растворов, полученных из обычной целлюлозы [опыты Гесса и Вельтцена, А. 435, стр. 62 (1923)]. То же относится и к растворимым в щелочи продуктам, получаемым при мерсеризации очищенного хлопка крепкими щелочами и выделяемым из мерсеризационных щелоков при подкислении.

Согласно вышеприведенным опытам, которые нуждаются еще в дальнейшей разработке, между вязкостью вязкозных растворов и предварительной обработкой и происхождением применяемой целлюлозы существует приблизительно такое же соотношение, как и между вязкостью различных препаратов целлюлозы в медноаммиачном растворе (см. стр. 201 и 207).

Также и для вязкозных растворов является как будто приемлемым то общее правило, что целлюлоза всегда растворяется (или химически реагирует) с величиной частиц, соответствующей величине мицелл данного препарата целлюлозы. Эта закономерность, обнаруженная впервые для медноаммиачных растворов, в данном случае не применима в той степени, как это принимается другими исследователями¹ для процесса нитрования и растворения нитроцеллюлозы в органических растворителях. Согласно их данным при растворении нитрата целлюлозы величина мицелл не изменяется. Детальные исследования Гесса и его сотрудников² (проведенные особенно над ацетил- и метилцеллюлозой) показали, что это обстоятельство зависит от той концентрации, при которой происходит растворение производных целлюлозы. При низких концентрациях мицеллы могут быть не только изменены, но, при соответствующем выборе растворителя, полностью диспергированы до молекул. Поэтому к взглядам Герцога и Берля мы должны добавить, что при подобного рода опытах необходимо уделять большее внимание концентрации растворов.

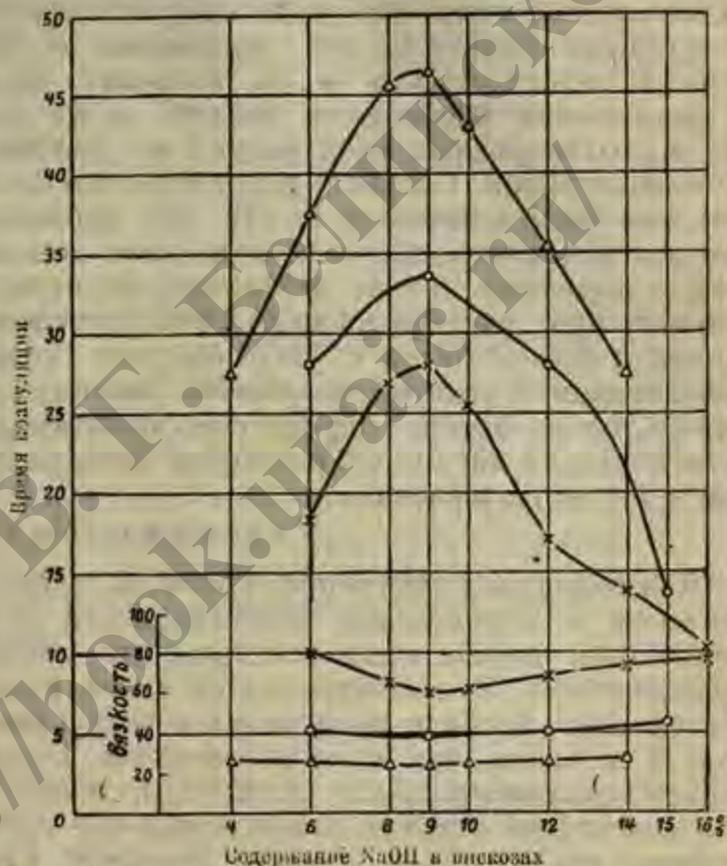


Рис. 43. Верхняя часть: зависимость скорости коагуляции вязкозных растворов (в днях) от содержания щелочи. Нижняя часть: зависимость вязкости вязкозных растворов от содержания щелочи. × Вязкоза с 8%, ○ — с 6%, Δ — с 4% целлюлозы.

¹ См. напр. K. Hess, Z. Angw. 37, 1001 (1924).

² R. Herzog и D. Krüger, N. 13, 1041 (1925); J. Physic. Ch. 30, 457 (1926); ср. также Koll. Z. 39, 250 (1926); E. Berli и A. Lange, Cell. 7, 145 (1926).

³ K. Hess и G. Schultze, A. 448, 99 (1926); K. Hess и R. Stahn, A. 450, 33 (1926); K. Hess, Koll. B., Ambrom-Festschrift, стр. 95 (1926); ср. примечания J. Katz'a, N. 14, 881 (1926).

По вопросу о влиянии концентрации щелочи на вязкость и изменение вязкости вязких растворов во времени имеются исследования Оста и его учеников,¹ Хейзера и Шустера,² Анса и Егера,³ Микояма.⁴ Увеличение прибавки щелочи до 9% уменьшает вязкость вязких растворов. Одновременно при концентрации щелочи в 9% раствор обладает максимальной устойчивостью, т. е. он коагулируется медленнее, чем растворы, содержащие большее или меньшее количество щелочи. Эта зависимость показана на рис. 43.⁵

Уменьшение вязкости при прибавке щелочи может быть объяснено стабилизирующим действием щелочи. В присутствии щелочи уменьшается (см. стр. 216) гидролизующее действие воды на ксантогенатные группы, так что замедляется также и распад целлюлозоксантогеновой кислоты на целлюлозу и сероуглерод, т. е. замедляется осаждение целлюлозы. Если вязкость раствора ксантогената в результате выделения целлюлозы при гидролизе увеличивается, то замедление гидролиза может обуславливать и понижение вязкости. Однако, необходимо отметить, что, независимо от этого химического воздействия, щелочь может влиять и на величину частиц ксантогената целлюлозы.⁶ В заключении необходимо указать и на то обстоятельство, что величина частиц растворенных производных целлюлозы в значительной степени зависит от концентрации. Согласно исследованиям Гесса и его сотрудников, о которых уже было упомянуто на стр. 223, необходимо учитывать и этот фактор. Однако эти соотношения в отдельных деталях еще настолько неясны, что можно высказать только отдельные, недостаточно надежные предположения. Только при систематическом аналитическом и физическом исследовании процесса можно будет с уверенностью сказать, почему при определенных концентрациях щелочи получается минимум вязкости. В настоящее время можно только вполне определенно отметить, что при коллоидо-химических исследованиях вязких растворов необходимо особенно учитывать содержание в растворе щелочи.

Явления осаждения

Для вязких растворов, кроме определения вязкости, являются характерными и определения коагулирующей способности. В этом отношении необходимо прежде всего отметить, что вязкие растворы коагулируются электролитами. Эта коагуляция не имеет ничего общего с самопроизвольной коагуляцией, которая происходит в результате созревания вязких растворов. В то время как самопроизвольная коагуляция основывается на постепенном регенерировании целлюлозы, вследствие разложения ксантогената, при коагуляции электролитами осаждение происходит и в тех промежуточных стадиях, при которых продукт содержит еще значительное, изменяющееся в зависимости от степени созревания, количество ксантогената целлюлозы.

По Хоттенроту⁷ коагуляция электролитами происходит тем быстрее, чем старше вязкий раствор. Таким образом путем определения скорости коагуляции можно характеризовать и процесс созревания. Для коагуляции можно применять уксусную кислоту, растворы хлористого аммония, сернокислого аммония и растворы других солей. Скорость коагуляции зависит, однако, и от других факторов, особенно от природы применяемой целлюлозы, от ее предварительной обработки (особенно от степени предсозревания), от количества электролитов, которые всегда имеются в вязком растворе (сода, тиокарбонат, щелочь), и, наконец, от температуры. При работе с хлористым аммонием, который применяется наиболее часто, количество щелочи

¹ H. Ost, F. Westhoff и L. Gessner, A. 382, 349 (1911); диссерт. Westhoff, Hannover (1911).

² E. Heuser и M. Schuster, Cell. 7, 25 (1926).

³ J. D'Ans и A. Jäger, Kunstseide 8, 43 (1926).

⁴ T. Mikoyama, Koll. Z. 42, 351 (1927).

⁵ Рисунком взят из работы J. D'Ans и A. Jäger.

⁶ См. по этому вопросу примечания E. Berl и J. Bitter, Cell. 7, 146, прим. 3 (1926).

⁷ V. Hottenroth, Ch. Z. 39, 119 (1915).

в растворе имеет особенное значение, так как при взаимодействии едкого натра и хлористого аммония выделяется аммиак, который и образует с ксантогенатом мало устойчивое соединение (аммоний-ксантогенат целлюлозы). Д'Анс и Егер¹ обращают особое внимание на это обстоятельство. Неустойчивый аммониевый ксантогенат легко распадается, выделяя целлюлозу, так что в этом случае коагуляция в результате прибавки электролитов сопровождается и самопроизвольной коагуляцией.

Если для определения степени созревания вязких растворов хотят получить сравнимые результаты, то необходимо детально учитывать эти условия работы.

По Хоттенроту, для определения степени созревания вязких растворов, 20 г технической вискозы разбавляют 30 см³ воды и титруют при помешивании 10% раствором хлористого аммония до начала коагуляции. Способность вискозы к коагуляции характеризуется числом см³ раствора хлористого аммония, израсходованного при определении.

На рис. 44² дан пример увеличения скорости коагуляции вязких растворов, при прибавлении хлористого аммония, в зависимости от степени созревания. Количество см³ раствора хлористого аммония, необходимого для коагуляции, уменьшается с увеличением степени созревания. Одновременно этот же рис. дает зависимость скорости коагуляции от концентрации щелочи (при помощи хлористого аммония). С увеличением концентрации щелочи способность к коагуляции уменьшается. Следовательно в основе процесса коагуляции при действии электролитов лежат, повидимому, другие причины, чем при самопроизвольной коагуляции.



Рис. 44. Зависимость коагулирующей способности вязких растворов при действии хлористого аммония от степени созревания и содержания щелочи в растворе.

× Вискоза с 6% NaOH + Вискоза с 10% NaOH
 ○ " " 8% " " 12% " "
 △ " " 9% " " 14% " "

Ультрамикроскопические исследования

В отношении ультрамикроскопических исследований вязких растворов имеются только отдельные наблюдения. По Берлю и Битеру³ в молодых растворах имеются видимые в кардиоидконденсаторе коллоидные частички, которые находятся в хорошо заметном броуновском движении. Это движение не имеет, однако, характерного для растворов металлов мерцающего характера, но производит впечатление движения толчками. Можно наблюдать, что это движение с течением времени замедляется, пока совершенно не прекратится. Согласно данным этих авторов, уменьшение скорости броуновского движения сопровождается вполне отчетливо заметным уменьшением числа коллоидных частиц.⁴ Во время коагуляции начинает образовываться видимая во всем поле зрения ультрамикроскопа структура геля.

Ультрамикроскопические исследования можно более или менее определенно сопоставить с вышеприведенными наблюдениями над созреванием вязких растворов, при чем постепенное замедление броуновского движения идет

¹ J. D'Ans и A. Jäger, *Kunstseide* 8, 17 (1926).

² Пример взят из работы J. D'Ans и A. Jäger, *Kunstseide* 8, 43, рис. 2 (1926).

³ E. Berl и J. Bitter, *Cell.* 7, 143 (1926); ср. также P. Karrer и Th. Lieser *Cell.* 7, 3 (1926).

⁴ Этому наблюдению противоречат данные R. Herzog и R. Gaebel, *Koill.* Z. 39, стр. 253 (1926), которые замечают, что при созревании вискозы изменяется только яркость тиндалевского конуса, но число видимых частичек остается без изменения.

параллельно с повышением вязкости, и оба эти явления могут быть объяснены увеличением размеров частиц. Появление вновь образовавшейся структуры должно полностью отвечать переходу из золя в гель. Увеличение размеров частиц необходимо понимать, как переход¹ первичных частичек во вторичные.² Однако, вопрос о том, можно ли этим явлением объяснить и наблюдавшееся Берлем и Битером уменьшение числа частиц — остается до сих пор открытым. Эти авторы считают, что уменьшение числа частиц приводит к увеличению их массы. Если это явление имеет место, то оно также согласуется с другими наблюдениями над созреванием вискозы.

Все эти исследования оставляют однако открытым вопрос о природе наблюдаемых частиц. Представляют ли они из себя целлюлозу или ксантогенат целлюлозы или смесь обоих продуктов? Согласно исследованиям Герцога и Гебеля³ можно думать, что эти частички представляют из себя целлюлозу. Тогда, однако, встает вопрос, в каком состоянии находится ксантогенат. Образует ли он частички, которые уже не видны в ультрамикроскоп, или же он диспергирован до небольших молекул? Для разрешения этого вопроса необходимо ждать дальнейших исследований.

Необходимо отметить также и работы Герцога и Гебеля,⁴ которые изучали процесс созревания вискозы путем определения скорости диффузии частиц. Авторы наблюдали диффузию вискозных растворов в раствор едкого натра соответствующей концентрации и определяли затем скорость диффузии путем фотографического наблюдения тиндалевского конуса, появляющегося в диффузионной зоне. Они пришли к выводу, что с увеличением созревания скорость диффузии сильно падает, т. е. что студенистый характер созревшего вискозного раствора препятствует проникновению (диффузии) растворенных частичек в раствор едкого натра. Только после разрушения структуры геля, благодаря диффузии едкого натра, наступает, если я правильно понимаю выводы Герцога и Гебеля, также и в созревших вискозных растворах диффузия частиц в раствор едкого натра.

Радиус диффундирующих частиц при различной степени созревания был найден, в пределах ошибки опыта, постоянным ($\rho = 1,6 - 3\mu$). Продолжение этих опытов представляет большой интерес.

Продукты, получаемые при осаждении вискозных растворов

Как уже частично выяснено в предыдущих главах, вискозный раствор можно осадить различными веществами. В качестве осадителей можно применять спирт, нейтральные соли, органические кислоты в присутствии нейтральных солей, неорганические кислоты, соли тяжелых металлов. В зависимости от характера вещества, применяемого при осаждении, продукты осаждения имеют различный химический характер. Спирт и нейтральные соли, как, например, поваренная соль, осаждают из молодых вискозных растворов целлюлозу в виде натрий-ксантогената целлюлозы. Углекислота, органические кислоты (как, например, муравьиная, уксусная и молочная) осаждают, иногда в присутствии нейтральных солей, свободную целлюлозоксиантогеновую кислоту. Соли тяжелых металлов⁵ осаждают ксантогеновую кислоту в виде трудно-растворимых металлических солей, которые построены очевидно так же, как и соли тяжелых металлов простых ксантогеновых кислот.⁶ Минеральные кислоты разлагают ксантогеновую кислоту, выделяя целлюлозу.

¹ R. Herzog и R. Gaebel, Koll. Z. 39, 261 (1926).

² W. Mecklenburg, Z. a. Ch. 74, 262 (1912); Mitteilungen aus dem Material-Prüfungsamt, Heft 1 и 2 (1909); Zsigmondy, Ph. Ch. 98, 22, 28 (1921); Z. Angw. 35, 449 (1922).

³ R. Herzog и R. Gaebel, Koll. Z. 39, 252 (1926).

⁴ R. Herzog и R. Gaebel, Koll. Z. 35, 194 (1924); 39, 253 (1926).

⁵ Ср. В. Margosches, Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Leipzig, стр. 75 (1906); Seidel, Mitt. d. k. k. technologischen Gewerbemuseums 10, 35 (1900); ср. также Heuser, 2 изд., стр. 73; P. Karrer и Th. Lieser, Cell. 7, 3 (1926).

⁶ Ср. также E. Billmann, B. 35, 2185 (1902).

Само собой понятно, что продукты осаждения в большинстве случаев не являются идентичными, но, в зависимости от степени созревания, содержат большее или меньшее количество целлюлозы. Только при осаждении минеральными кислотами получают, при достаточно хорошей промывке, целлюлозу, свободную от натрия и серы. Эти продукты, после полного вытеснения воды спиртом, а спирта эфиром, выпадают в виде порошкообразной массы, которая, в зависимости от степени предварительной отбелки целлюлозы, примененной для получения вискозы, является более или менее бесцветной.

Большое техническое значение процесса осаждения целлюлозы из вязких растворов для производства искусственного шелка привело к тому, что для осаждения целлюлозы были предложены различные способы, которые в основном изложены в патентной литературе.¹ Получаемая при различных способах прядения нить естественно имеет другую внутреннюю структуру, чем осадки, полученные при осаждении без придания им особой формы.

Целлюлозу можно высадить из вязких растворов и при действии электрического тока. При этом она, согласно Карреру и Лизеру,² выделяется на аноде, вполне свободная от серы. Повидимому, здесь происходит тот же процесс, что и при разложении швейцера раствора (см. стр. 195), при чем, вследствие уменьшения содержания щелочи в анодном пространстве, выпадающая вначале целлюлозо-ксантогеновая кислота быстро распадается.

Согласно Гессу, Мессмеру и Любичу,³ целлюлоза, регенерированная из вязких растворов, имеет совершенно то же удельное вращение в медно-аммиачном растворе, что и целлюлоза волокна. Так как поляриметрические свойства являются характерными для химического идентифицирования продуктов, то на основании этого факта необходимо принять, что при осаждении вязких растворов регенерируется химически неизменная целлюлоза. Известные различия, которые имеются в отношении более быстрого химического воздействия на целлюлозу, регенерированную из вязких растворов, должны быть объяснены иным состоянием ее внутренней поверхности препарата.

Разница в рентгенограммах вязкого шелка по сравнению с рентгенограммой натурального волокна до сих пор еще не объяснена.

5. Растворение целлюлозы в водных растворах нейтральных солей

а) При очень высоких концентрациях солей

Целлюлоза растворима не только в тех реагентах, с которыми она, как, например, в случае медноаммиачных растворов и, повидимому, также и в случае сероуглерода-щелочи, образует гидрофильные солеобразные соединения, но она растворима также и в насыщенных водных растворах некоторых нейтральных солей, для объяснения действия которых является довольно затруднительным дать схему химического процесса. Растворению, вызванному в большинстве случаев нагреванием, предшествуют характерные, быстро протекающие, процессы набухания. Гюбнер и Попэ⁴ детально описали эти процессы набухания, например, для концентрированных растворов иодистого калия и для концентрированных растворов иодистых ртути-калия или ртути-бария. Эти явления сходны с явлениями набухания при действии концентрированных растворов едкого натра. К явлениям набухания в концентрированных растворах нейтральных солей применимы, повидимому, те

¹ См. по этому вопросу V. Hottenroth, Die Kunstseide, Leipzig, стр. 339 и след. (1926); K. Süvern, Die künstliche Seide, Berlin, стр. 367—587 (1926); J. Eggert, Die Herstellung der Viscose, Berlin (1926); R. Herzog, Technologie d. Textilfasern, B. 7 (1927).

² P. Karrer и Th. Lieser, Cell. 7, 3 (1926).

³ K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 299, 311—312 (1925).

⁴ J. Hübner и J. Pope, J. Ind. 23, 401 (1904).

выводы, которые сделаны о набухании целлюлозы в растворах гидроокисей металлов, являющимся примером набухания в концентрированных растворах электролитов. Мы ограничимся здесь только рассмотрением конечного эффекта действия нейтральных солей, которое приводит к образованию более или менее вязких, типично коллоидных растворов, затвердевающих при охлаждении в студии.

Уже давно было обращено внимание на способность целлюлозы растворяться в концентрированных растворах хлористого цинка. Еще в 1884 г. Уайн и Поул¹ запатентовали применение подобных растворов для производства нитей для ламп накаливания. В дальнейшем эти растворы были применены для получения искусственного шелка.² Также давно известны, как растворители для целлюлозы, и смешанные растворы хлористого или азотнокислого цинка с хлоридами щелочноземельных металлов.³ Дюбоск⁴ приводит данные, что целлюлоза растворяется в водных растворах роданистого аммония, калия, натрия, бария и кальция. Однако детальное изучение процесса растворения целлюлозы в насыщенных растворах нейтральных солей было принято только в последнее время.

Фон-Веймарн⁵ считает возможным формулировать на основании своих опытов следующее общее положение. Любой вид целлюлозы может быть переведен в студенисто-пластичное состояние, равно как и в дисперсионный (коллоидный) раствор, путем простой обработки водными растворами солей, в том случае, если соблюдены известные условия в отношении концентрации, давления, температуры и времени воздействия, которые зависят от свойств применяемой соли. Согласно фон-Веймарну, можно применять все легко-растворимые соли. Особенно подробно исследовано действие хлористого цинка, а также галоидных и роданистых соединений щелочных и щелочноземельных металлов. Однако повидимому лишь ограниченное число солей пригодно для растворения целлюлозы в таких условиях, при которых исключается или в значительной степени уменьшается образование значительного количества продуктов разрушения целлюлозы. Хлористый натрий и хлористый барий не принадлежат к числу солей, пригодных для обработки, так как, согласно приведенным у автора условиям обработки, растворение наступает только при нагревании в автоклаве до 180° с концентрированными растворами солей, при чем появляется желтое или коричневое окрашивание растворов. Эти растворы значительно восстанавливают фелингову жидкость и выделяют также гумусовые вещества; таким образом они содержат продукты значительного разложения целлюлозы. Более благоприятно происходит обработка 40% раствором хлористого цинка, при действии которого целлюлоза сначала сильно набухает (при нагревании до 60—100°), затем растворяется, образуя бесцветный, прозрачный, сиропообразный раствор.⁶ Таким образом легко можно получить 10% раствор целлюлозы. Очень легко происходит растворение также и в растворе Тулета (иодистая ртуть-иодистый калий).

Насыщенный при комнатной температуре раствор роданистого кальция легко растворяет при 120—130° целлюлозу, образуя 5% бесцветный раствор. Из всех роданистых солей кальциевая соль является лучшим диспергирующим веществом для целлюлозы; хорошей растворяющей способностью обладают и иодистые соли щелочных и щелочноземельных металлов.

¹ Wynne и Powell, В. Р. 16, 805; ср. Süvern, стр. 361.

² E. Bronner, D. R. P. 118 836 (1899); D. R. P. 118 837 (1900); Tompkins и Crombie, В. Р. 28, 712 (1904); Werner, В. Р. 18, 50 (1901) и др.; ср. K. Süvern, стр. 361—367.

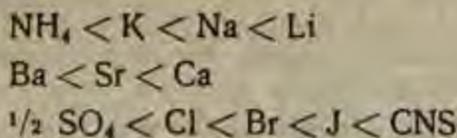
³ W. Dreaper и H. Tompkins, D. R. P. 113 786 (1898); K. Süvern, стр. 364.

⁴ Duboscq, Z. F. I. 5, 394 (1906); Z. Angw. 19, 689 (1906); см. также аналогичные данные у H. Deming'a, Am. 33, 1523 (1911).

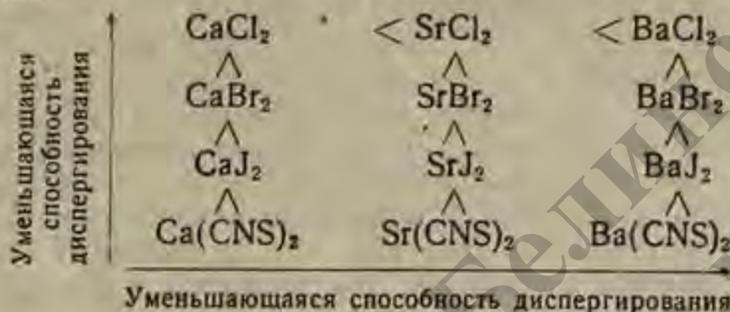
⁵ P. von Weimarn, Koll. Z. 11, 41—42 (1912); D. R. P. 275 882; 29, 197 (1921); 36, 338 (1925); Koll. Z. Zsigmondy-Festschrift, стр. 106 (1925); 42, 43 (1927).

⁶ Cross-Bevan, стр. 8.

Герцог и Бек¹ на основании сравнительного исследования пришли к выводу, что растворимость целлюлозы в концентрированных растворах солей есть функция гидратации ионов, из которых состоит соль. Чем больше степень гидратации ионов, тем больше растворимость целлюлозы. Гидратация анионов и катионов суммируется; так, например, растворимость в соляном растворе можно непосредственно вывести из известного ряда гидратации ионов:



Приводимые ряды растворимости, установленные опытным путем, подтверждают это правило:



Фон-Веймарн² и др. исследователи объясняют способность нейтральных солей диспергировать целлюлозу, с одной стороны, гидратацией, а с другой стороны, связыванием гидратированной соли поверхностью мицелл целлюлозы. Таким образом нейтральные соли вызывают гидратацию целлюлозы. Если это представление и согласуется с вышеприведенными соотношениями между гидратацией ионов и растворимостью целлюлозы, то все же в настоящее время не имеется никакого объяснения характера связи гидратированной соли или ее ионов с целлюлозой. При действии сильных кислот и оснований, которые являются превосходными растворителями и веществами, вызывающими набухание целлюлозы, мы объясняем это действие образованием химических соединений [щелочная целлюлоза; соединение азотной кислоты с целлюлозой (соединение Кнехта) и т. д.], которые легко гидратируются. В случае действия нейтральных солей не имеется, однако, экспериментальных доказательств существования двойного соединения целлюлозы с нейтральными солями.³ Возможно, что причиной диспергирования целлюлозы является образование гидратированного двойного соединения.

Из теплых растворов солей целлюлоза выделяется при охлаждении в виде студней, которые являются более или менее твердыми, в зависимости от концентрации целлюлозы. Обычно достаточно основательно промыть эти студни водой для того, чтобы получить беззольный или почти беззольный продукт. Только в тех случаях, когда нейтральные соли гидролитически расщепляются при промывке водой, в волокне остаются значительные количества золы (при действии хлористого цинка остается около 25% золы). Для устранения этого явления надо сначала промыть продукт разбавленной соляной кислотой.

Если концентрация целлюлозы в растворах нейтральных солей достаточно велика, то образующиеся студни обладают эластичными свойствами, которые приближаются к эластичности агар-агара или желатины. При придании

¹ R. Herzog и F. Beck, H. 111, 291 (1920); H. Williams, J. Ind. 40, 221 (1921); см. также P. von Weimarn, Koll. Z. 11, 42 (1912).

² P. von Weimarn, Koll. Z. 42, 136 (1927); H. Deming, Am. 33, 1523 (1911); H. Williams, Manchester Memoirs 65, 12 (1921), реф. у Cross и Dorée, Researches on Cellulose, IV, Longmans, Green & Co., London, стр. 48 (1922).

³ Кросс и Бивен объясняют растворение целлюлозы в хлористом цинке образованием двойного соединения с солью, реф. Schwaibe, стр. 154.

студням надлежащей формы и при промывке их соответствующими растворителями, можно получать filmy, которые характеризуются полной прозрачностью и большей крепостью на разрыв.¹ К сожалению, выделенные препараты еще очень мало исследованы химически. Фон-Веймарн, который больше всех занимался этими процессами, также не произвел точного исследования и определения состава выделившихся продуктов. Обычно принимается, что образуется „гидратцеллюлоза“,² т. е. другими словами, что целлюлоза регенерируется. Катц и Марк³ исследовали целлюлозу после набухания в растворах нейтральных солей рентгенографическим путем (волоконными) и установили, что целлюлозная решетка при этом не изменяется. Таким образом, мы можем принять, что при действии нейтральных солей на холоду не происходит химического изменения целлюлозы. Для одного из продуктов, выделенного из горячего раствора, Герцог⁴ установил, что он дает ту же рентгенограмму, что и мерсеризованная целлюлоза. При осаждении образуется, следовательно, гидратцеллюлоза, однако в виду вышеупомянутого наблюдения, что при растворении в растворах нейтральных солей иногда образуются и продукты разложения целлюлозы, выделившиеся из горячих растворов продукты должны быть подвергнуты специальному химическому исследованию. Необходимо отметить, что образующиеся продукты разложения увеличивают, повидимому, степень дисперсности химически неизменных частиц целлюлозы.

В заключение необходимо отметить, что осажденные продукты, как и вообще регенерированная целлюлоза, растворяются в растворах нейтральных солей легче, чем естественное волокно.⁵

б) При очень низких концентрациях солей

Большой интерес представляет наблюдение фон-Веймарна,⁶ что возможно диспергировать целлюлозу до получения стабильного или почти стабильного водного раствора при помощи растворов нейтральных солей очень низкой концентрации. Автор получает такие растворы из растворов целлюлозы в концентрированных растворах нейтральных солей, например, хлористого лития, путем осаждения ее вливанием в воду и промывки осадка водой до тех пор, пока в промывной воде нельзя будет аналитически определить присутствие нейтральных солей. Осажденная целлюлоза содержит все же небольшое количество нейтральных солей, которое является достаточным для диспергирования. Для растворения осажденную целлюлозу взбалтывают с водой при комнатной температуре или, что является более целесообразным, кипятят с водой. После стояния в течение нескольких дней, раствор сливают с осевшей целлюлозы и осадок обрабатывают снова таким же образом. При каждом кипячении небольшое количество целлюлозы переходит в коллоидальный раствор. Автор получил растворы целлюлозы, которые, при концентрации хлористого лития в 0,07 мг-молей в л, содержали 0,08 г целлюлозы. Однако в этом опыте не имеется указания, является ли диспергированная целлюлоза химически неизменной. Эти факты настолько важны, что они должны быть тщательно проверены и исследование продолжено.

Растворение целлюлозы в смесях нейтральных солей и кислот. После того как было установлено, что целлюлоза растворяется в растворах нейтральных солей и что, с другой стороны, она растворима также и в концентрированных кислотах, притом при соответствующих условиях растворяется без химических изменений (по крайней мере в первые

¹ Koll. Z., Zsigmondy-Festschrift, стр. 108 (1925).

² P. von Weimarn, Koll. Z. 11, 42 (1912); R. Herzog и F. Beck, H. III, 290 (1920).

³ J. Katz и H. Mark, Ph. Ch. 115, 388 (1925).

⁴ R. Herzog, Ph. Ch. 127, 108 (1927).

⁵ H. Deming, Am. 33, 1518 (1911); R. Herzog и F. Beck, H. III, 291 (1920).

⁶ P. v. Weimarn, Koll. Z. 42, 47 (1927).

минуты воздействия), то не представляет ничего удивительного, что целлюлоза растворяется и в смешанных растворах нейтральных солей и кислот. В подобных растворах целлюлоза быстро растворяется уже на холоду.

Характерным растворителем подобного рода является раствор хлористого цинка в соляной кислоте¹ (1 часть $ZnCl_2$, 2 весовых части 40% HCl). Если после растворения раствор быстро разбавляется, то целлюлоза выделяется в химически неизменном состоянии.² При более длительном перемешивании целлюлозы с растворителем быстро наступает химическое разложение.

Позднее Деминг³ установил способность целлюлозы растворяться в различных смесях нейтральных солей и кислот. Например, трех- и пятихлористая сурьма, хлористая ртуть, хлористый висмут, двух- и четыреххлористое олово, четыреххлористый титан растворяют в смесях с концентрированной соляной кислотой целлюлозу, после предварительного сильного набухания. Другие хлориды, как, например, треххлористый кобальт, треххлористое золото, треххлористый хром, хлористая медь и т. д., являются при тех же условиях менее активными, но все же частично растворяют целлюлозу. Хлористый марганец, хлорное железо, треххлористый никкель и др. в смеси с концентрированной HCl не действуют. Это обстоятельство Деминг объясняет незначительной растворимостью соли в концентрированной кислоте. Поэтому он исследовал действие хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии других кислот, как, например, муравьиной, и установил, что и в этом случае целлюлоза растворяется хорошо.

Способность целлюлозы растворяться в смесях нейтральных солей и кислот, повидимому, можно объяснить теми же причинами, что и процесс растворения в концентрированных крепких кислотах. Меервейн⁴ установил, что галоидоводородные кислоты образуют комплексные соединения с галоидными соединениями металлов и увеличивают, иногда очень значительно, свою кислотность. В качестве таких галоидных соединений он приводит хлорное олово, трех- и пятихлористую сурьму, хлорную ртуть, которые дают с галоидоводородными кислотами соединения типа $[SnCl_5]H$; $[HgCl_3]H$. Вполне возможно, что также и в случае растворения целлюлозы в смесях нейтральных солей и кислот, например, в хлористом цинке и соляной кислоте, активно реагируют соответствующие комплексные соединения.

Если мы можем объяснить начальный процесс растворения целлюлозы в крепких кислотах теми же причинами, что и процесс растворения в растворах нейтральных солей (гидратация), то в данном случае вскоре начинает играть значительную роль и гидролитическое действие кислот, т. е. разрушение целлюлозы с образованием сахаристых веществ, обладающих восстановительной способностью. Это может иметь место особенно при действии смесей нейтральных солей и кислот, как это следует из высоких медных чисел осажденного продукта, определенных Демингом. Таким образом, выяснить процесс растворения в растворах нейтральных солей в присутствии кислот еще труднее, чем процесс растворения в отсутствии кислот.

III. Продукты замещения целлюлозы

В этой главе мы рассмотрим все эфиры целлюлозы, которые выделены в виде индивидуальных препаратов и уже описаны. Несмотря на то, что продукт взаимодействия сероуглерода с щелочной целлюлозой определяется большинством химиков, как эфир дитиоугольной кислоты (см. стр. 215), мы все же предпочитаем этот эфир в настоящей главе не рассматривать. Является более целесообразным рассматривать его в главе II, посвященной

¹ Hanausek, Ch. Z. 18, 441 (1894); Cross-Bevan, 9, 114; Chem. N. 63, 66 (1891).

² C. Cross и E. Bevan, реф. Schwalbe, стр. 155.

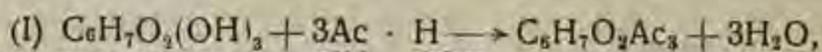
³ H. Deming, Am. 33, 1515 (1911).

⁴ H. Meerwein, A. 453, 16 (1927); 455, 250 (1927).

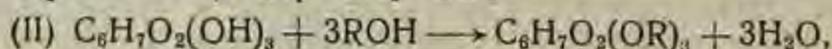
химическим соединениям с недостаточно выясненным химическим составом.

Так как целлюлоза содержит гидроксильные группы, то она способна образовывать с кислотами сложные, а с спиртами простые эфиры.

Если мы примем для целлюлозы структурную молекулу $C_6H_{10}O_5$, что становится в последние годы все более вероятным, благодаря работам Гесса и его сотрудников (см. главу о строении целлюлозы), то процесс эфирирования (I и II) для случая полного замещения всех трех гидроксильных групп (см. стр. 264 и след.) в молекуле целлюлозы можно формулировать следующим образом:



где Ac = аниону кислоты, напр. $CH_3 \cdot COO$.



где R = алкильной группе, напр. C_2H_5 .

Для этих реакций принципиально применимы все те способы, которые обычно употребляются при получении эфиров.¹ Это, однако, не является само собой понятным, так как целлюлоза, в отличие от простых спиртов, нерастворима в этерифицирующих смесях. Если, несмотря на этот факт, целлюлоза при известных условиях все же быстро реагирует до полного замещения, то это (см. также стр. 201 и 204) объясняется тем обстоятельством, что целлюлоза в набухом состоянии, подобно цеолитам и пермутитам,² может реагировать полностью, вне зависимости от ее внешней формы. Это положение может быть целиком приложено к процессу взаимодействия целлюлозы с азотной кислотой, на что впервые указал Амбронн, а также и к этерификации уксусной кислотой (см. стр. 255). Эти процессы являются еще более замечательными, так как и продукты реакции, т. е. азотнокислые и уксуснокислые эфиры (последние только при особых условиях), являются нерастворимыми в реакционной среде.

Однако подобное гладкое протекание реакции имеет место не для всех препаратов целлюлозы. Так, напр., химикам известно, что осажденная и высушенная без особых предосторожностей целлюлоза не реагирует так легко, как естественное волокно, и в зависимости от условий работы вообще не реагирует или реагирует только крайне незначительно с веществами, образующими с целлюлозой эфиры. Напротив, искусственный шелк, который отличается от осажденной целлюлозы только своей формой, при известных условиях может этерифицироваться легче. До сих пор не имеется систематических исследований по вопросу о зависимости скорости этерификации целлюлозы от ее внешней формы или от ее внутренней поверхности. В дальнейшем изложении мы рассмотрим только те процессы этерификации, которые происходят с естественной целлюлозой волокна.

Так как целлюлоза на каждую группу $C_6H_{10}O_5$ содержит три гидроксильных группы, то имеется возможность (как это и вытекает из схем I и II) образования нескольких различных эфиров, в зависимости от количества гидроксильных групп, участвующих в реакции. До сих пор не удалось изолировать индивидуальные эфиры, в которых были бы замещены не все три гидроксильные группы.

Другим фактом, представляющим также определенный интерес для изучения превращений целлюлозы, является изменение волокна перед наступлением собственно химического изменения при действии кислоты или алкилирующего вещества на целлюлозу. Эти изменения волокна характеризуются процессами набухания, которые подробно описаны Катцем в специальной главе, но которые нужно отметить и здесь, так как они являются, повидимому, необходимым предварительным этапом при процессах этерификации. Этот процесс набухания обуславливается, повидимому, действием кислоты,

¹ Ср. К. Несс, глава об омылении и эфирировании в книге Houben-Weyl.

² Ср. Н. Амбронн, Koll. Z. 13, стр. 206 (1913); Freundlich, Kolloidchemie und Biologie, Steinkopf, Dresden, стр. 10/11 (1924).

этерифицирующей целлюлозу, как, например, в случае нитрования—действием азотной кислоты, сульфирования—серной кислоты, или действием вспомогательных реагентов, как, например, действием едкого натра в случае алкилирования диалкилсульфатом. Эти изменения волокна, которые будут рассмотрены отдельно, должны быть учтены при всестороннем изучении производных целлюлозы, особенно в отношении изменения формы производных целлюлозы по сравнению с исходным волокном.

1. Азотнокислые эфиры целлюлозы

б) Метод получения

С азотной кислотой без вспомогательных кислот

Процесс этерификации целлюлозы азотной кислотой протекает сравнительно легко. Концентрированная азотная кислота легко этерифицирует целлюлозу. Образующиеся азотнокислые эфиры обычно называют нитроцеллюлозой или, лучше, нитратами целлюлозы. Этерификация целлюлозы азотной кислотой зависит, в основном, как это установил Виейль,¹ от концентрации азотной кислоты. В то время, как при действии азотной кислоты концентрации от $d=1,415$ (68,6%) до $d=1,420$ (69,8%) происходит, согласно Кнехту,² только набухание целлюлозы и образование двойного соединения, которое снова разлагается водой на азотную кислоту и целлюлозу, при чем количество связываемого азота очень незначительно,—³ при увеличении же концентрации азотной кислоты, эффект нитрации, по Виейлю, увеличивается. Характерно резкое увеличение скорости нитрации с увеличением концентрации азотной кислоты. Так, по Виейлю, при действии азотной кислоты $d=1,442$ (74,8%) хлопком не связывалось еще заметного количества азота, при действии азотной кислоты $d=1,450$ (77,2%) воспринималась половина, а при действии кислоты $d=1,502$ (95,0%) почти все то число нитрогрупп, которое соответствовало, по теории, высоконитрованной целлюлозе⁴ (т. е. 11 NO_2 -групп на 4 группы C_6 , см. стр. 239 прим. 5). При этом равновесное состояние для различных степеней нитрации устанавливалось с различной скоростью (имело ли место действительное равновесное состояние—установить на основании работ Виейля не представляется возможным;⁵ согласно данным Виейля скорость нитрации значительно возрастает с увеличением концентрации кислоты, так что более высоконитрованные продукты получают в значительно более короткое время, чем менее нитрованные продукты).

Особое значение, по моему мнению, имеет наблюдение Виейля, что при действии азотной кислоты средней концентрации получается продукт который содержит около 50—60% от числа NO_2 -групп, соответствующих тринитрату; он растворяется в нитрующей кислоте и может быть осажден, для исследования водой. В то время как высоконитрованные продукты, получающиеся при нитрации концентрированной кислотой, а также и продукты, получающиеся при действии азотной кислоты низкой концентрации, которые вообще являются не эфирами, а только двойными соединениями (по Кнехту),—обладают волокнистой структурой.

Таким образом,⁶ растворение препарата целлюлозы при действии концентрированной азотной кислоты возможно только при работе с азот-

¹ P. Vieille, C. r. 95, 132 (1882); реф. В. 15, 2258 (1882); ср. также Knecht, В. 37, стр. 552 (1904).

² E. Knecht, В. 37, 550 (1904); ср. также A. Girard, A. Ch. [5] 24, 343 (1882).

³ Ср. также G. Lunge и Bebié, Z. Angw. 14, 483 (1901); Haeussermann, Z. Angw. 23, 1762 (1910).

⁴ Температура реакции во всех случаях 11°.

⁵ Из данных С. Haeussermann'a, который повторил опыты Vieille'a, также вытекает, что приближенное равновесие при нитрации действительно имеет место.

⁶ См. также С. Haeussermann, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 1, 39 (1906), реф. у Schwalbe, стр. 271.

ной кислотой определенной концентрации. Это подтверждается новыми наблюдениями Катца и Гесса,¹ согласно которым целлюлоза рами при действии азотной кислоты $d=1,390$ (63,2%) не теряет своей внутренней волокнистой структуры.

Те наименьшие концентрации кислоты, которые можно применять при процессах этерификации целлюлозного волокна азотной кислотой, заслуживают полного внимания для уяснения процесса этерификации.

Новые работы² об этерификации азотной кислотой не дали ничего нового в этом вопросе.

С азотной кислотой в присутствии серной кислоты

Практически нитрование целлюлозы азотной кислотой всегда производится в присутствии серной кислоты. Этот метод получения нитроцеллюлозы был предложен Шонбейном, который открыл нитроцеллюлозу.³ В то время, как при самом открытии серная кислота была прибавлена случайно, в дальнейшем, при промышленном получении нитроцеллюлозы, применялась всегда смесь азотной и серной кислот.

Так же, как и при этерификации одной азотной кислотой, процесс зависит от концентрации применяемой для работы смеси кислоты и от ее состава. В виду исключительного технического значения различных высоко нитрованных целлюлоз, вопрос о влиянии состава нитрующей смеси на степень нитра-

ции подвергался многократному изучению. При этом было обнаружено влияние как соотношения азотной кислоты к серной, так и содержания воды в смеси. Нижеприводимая таблица, составленная Виейлем, показывает влияние соотношения кислот в нитрующей смеси на степень нитрации целлюлозы. Критерием для определения степени нитрации служит содержание азота или число $см^3$ окиси азота, выделяемого 1 г продукта нитрации при количественном определении по Крум-Лунге,⁵ путем обработки

ТАБЛИЦА 26

Влияние соотношения $\frac{H_2SO_4}{HNO_3}$ на степень нитрации целлюлозы (по Виейлю)

Объем H_2SO_4 ($d=1,832$)	$см^3 NO$	NO_2 -группы ⁴
Объем HNO_3 ($d=1,316$)	г вещества	$C_6H_{10}O_5$
3,00	195,9	2,4
2,50	190,1	2,3
2,00	184,6	2,2
1,70	185,5	2,2
1,50	182,3	2,1
1,40	164,0	1,8
1,30	166,7	1,8
1,20	166,0	1,8
1,10	141,2	1,4
1,00	143,5	1,5
0,95	133,3	1,3
0,90	132,7	1,3

серной кислотой и ртутью или, по Шлезингу с хлористым железом.⁶

¹ J. Katz и K. Hess, Ph. Ch. 122, 135 (1926).

² Ср. также напр. N. Hake и M. Bell, J. Ind. 28, 458 (1909); B. Rassow и Bongé, Z. Angw. 21, 732 (1908).

³ Ср. интересную историческую монографию G. Kahlbaum и E. Schaer, о Шенбейне, Leipzig (1901); см. также у R. Escales, Die Schiessbaumwolle, Leipzig, стр. I (1905); A. Voigt, Die Herstellung der Sprengstoffe, I часть, стр. 112, Halle (1913).

⁴ Эти соотношения вычислены мною с оговоркой, что $см^3 NO$ даны при 0° и давлении 760 мм. Оригинальные данные (Mémorial des Poudres et Salpêtres, 2, стр. 212, реф. у Escales, Schiessbaumwolle, стр. 158) я не мог получить. Соотношение между хлопком и нитрующей смесью было постоянным.

⁵ G. Lunge - E. Berl. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin, 6 изд., стр. 156 и дальше (1910); III, 120 и след.; H. Kast Anleitung, z. chem. u. physikal. Untersuchung d. Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig, стр. 931 и след. (1909).

⁶ Содержание азота дается или в % N_2 или в $см^3 NO$ на 1 г вещества. Для определения азота в нитроцеллюлозе мы с успехом применяли метод Deward'a [Zt. analyt. Chem. 33, стр. 113 (1891)] в соединении с методом М. Буша [реф. у H. Meyer'a, Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, стр. 208 (1916)] разрушения целлюлозы.

Таким образом, прибавка серной кислоты увеличивает, при одних и тех же количествах азотной кислоты, количество нитрогрупп в нитроклетчатке Лунге и Бебье¹ сообщают, что более чем втрое избыток серной кислоты, по сравнению с азотной кислотой, не дает уже дальнейшего заметного увеличения числа нитрогрупп. Значительный избыток серной кислоты (напр. 8:1), напротив, скорее уменьшает количество нитрогрупп в нитроклетчатке.

Прибавка серной кислоты влияет, кроме того, на скорость нитрации. В то время как прибавка небольших количеств серной кислоты ускоряет процесс нитрации,¹ с увеличением количества серной кислоты скорость нитрации уменьшается, как это показал Виейль, а позднее Лунге и Вейнтрауб.²

Имеются различные точки зрения по вопросу о влиянии на процесс прибавки серной кислоты. В основном считают, что прибавка серной кислоты облегчает процесс этерификации связыванием воды. Так как при процессе нитрации освобождается вода и так как выделяющаяся вода способствует протеканию обратного процесса омыления (равновесное состояние при этерификации), то эта точка зрения на роль серной кислоты в процессе, при тех количествах, в каких она дана в табл. 26 (Виейля), является вполне понятной.

Сапожников³ показал, что парциальное давление паров азотной кислоты в водных растворах увеличивается с увеличением содержания серной кислоты до тех пор, пока состав смеси не будет отвечать соотношению $\text{HNO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$. При дальнейшей прибавке серной кислоты упругость паров азотной кислоты уменьшается. Отсюда Сапожников заключает, что серная кислота в начале, до известного предела, отнимает воду от азотной кислоты, при чем давление паров возрастает (безводная азотная кислота имеет более высокое давление паров, чем гидрат). Сапожников сравнил нитрующую способность смесей азотной и серной кислоты с изменением давления паров и нашел, что содержание азота в нитроцеллюлозах, полученных путем обработки целлюлозы различными нитрующими смесями, увеличивается с увеличением давления паров HNO_3 .

Из рис. 45 видно, что максимальное давление паров HNO_3 соответствует и максимальному содержанию азота.

Значительно труднее определить влияние серной кислоты на скорость реакции. Если при прибавлении небольшого количества серной кислоты скорость этерификации увеличивается (однако по этому вопросу детальных исследований, как будто, не имеется, мне они во всяком случае не известны), с увеличением же концентрации серной кислоты скорость этерификации замедляется, то с известной достоверностью можно принять, что серная кислота действует в различных направлениях. Кросс, Бивен и Енке⁴ считают, что серная кислота образует сернокислые эфиры целлюлозы, которые

ТАБЛИЦА 27

Зависимость скорости этерификации (нитрации) от концентрации серной кислоты (по Лунге и Вейнтраубу)

Весов. частей H_2SO_4 (95–96%)	Продолжительность нитрации
Весов. частей HNO_3 (94%)	
0,25	30'
1	30'
3	в 30' процесс не окончился
8	в 8 дней процесс не окончился

¹ Ср. G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 508 (1901).

² G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 467 (1899).

³ A. Saposchnikow, Ph. Ch. 49, 697 (1904); 51, 609 (1905); 53, 225 (1905); Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 1, 453 (1906); 3, 201 (1908); 4, 441, 462 (1909); Ж. 38, 1192 (1906); С. 1907, 1, 946, 1185; ср. напротив С. Kullgren, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 3, 146 (1908).

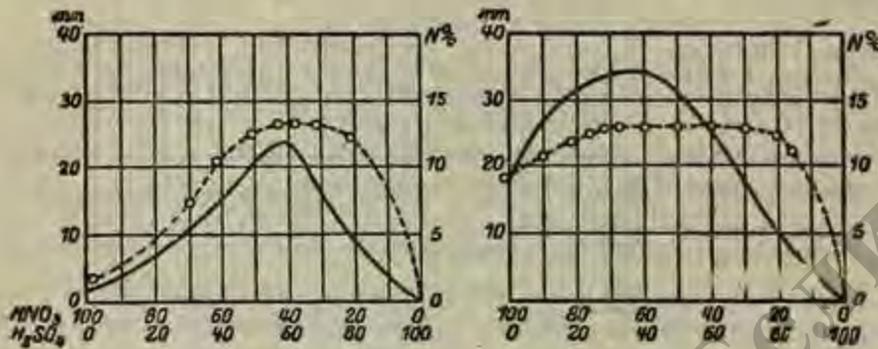
⁴ C. Cross, E. Bevan и R. Jenke, B. 34, 2496 (1901).

затем переходят при действии азотной кислоты в азотнокислые эфиры, отщепляя серную кислоту. Если для подтверждения этих данных достаточно убедительных доказательств еще не имеется, то все же непосредственная этерификация целлюлозы серной кислотой является вполне возможной, особенно в случае более высоких концентраций серной кислоты, и этот факт может, по видимому, служить объяснением отмеченному Лунге и Бебье уменьшению содержания азота в нитроцеллюлозе при нитрации в присутствии больших количеств серной кислоты.

Для детального рассмотрения процесса необходимо определить также влияние серной кислоты на процесс набухания волокна в нитрующей смеси и установить, действительно ли имеет место

зависимость степени нитрации от изменения степени набухания волокна (в результате действия серной кислоты).

Для процесса нитрации целлюлозы нитрующей смесью количество воды имеет не меньшее значение, чем соотношение кислот в смеси. В таблице 28 приведено влияние количества воды на процесс нитрации по



Азотная кислота, уд. вес 1,40.

Азотная кислота, уд. вес 1,48.

Рис. 45. Зависимость нитрующей способности смесей серной и азотной кислот с водой от парциального давления азотной кислоты (по Сапожникову). Пунктирные кривые соответствуют содержанию азота (% N) в нитроцеллюлозе, сплошные кривые — парциальному давлению азотной кислоты.

Лунге и Бебье.¹ Эти исследования отличаются от других им аналогичных тем,² что в них определялось только влияние воды, так как влияние всех остальных факторов, в результате соблюдения постоянных условий при проведении опытов, было исключено. Концентрация применяемой азотной кислоты 94,09% ($d = 1,50$); серной кислоты 92,1% ($d = 1,83$). Во всех опытах нитрующая смесь состояла из равного количества обеих кислот. Температура ($16-18^\circ$) и соотношение азотной кислоты к целлюлозе (во всех случаях бралась чистая гигроскопическая вата) были также постоянными. Степень нитрации определялась так же, как и раньше.

На рис. 46 графически изображены те же результаты. При помощи таблицы можно определить, путем интерполяции, степень нитрации при любом содержании воды в нитрующей смеси. Из этих

ТАБЛИЦА 28

Влияние содержания воды в нитрующей смеси на степень нитрации целлюлозы (по Лунге и Бебье)

№ опыта	Нитрующая смесь в %			см ³ NO на 1 г веш.	Число групп NO ₂ на C ₆ H ₁₀ O ₅ ³	% N
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O			
1	45,31	49,07	5,62	217,73	2,8	13,65
2	42,61	46,01	11,38	210,68	2,7	13,21
3	41,03	44,45	14,52	203,49	2,5	12,76
4	40,66	43,85	15,49	198,00	2,4	12,58
5	40,14	43,25	16,61	196,35	2,4	12,31
6	39,45	42,73	17,82	192,15	2,3	12,05
7	38,95	42,15	18,90	184,78	2,2	11,56
8	38,43	41,31	20,26	174,29	2,0	10,93
9	37,20	40,30	22,50	155,73	1,7	9,76
10	36,72	39,78	23,50	148,51	1,5	9,31
11	35,87	38,83	25,30	133,94	1,3	8,40
12	34,41	37,17	28,42	103,69	1,0	6,50

¹ G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 485 (1901).

² Bruley, Mémoires des Poudres et Salpêtres 8, 111, реф. у G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 485 (1901).

Соотношения высчитаны мною; 2-й и 3-й знак отброшены.

опытов вытекает, что путем соответствующего подбора нитрующей смеси можно получить продукт любой степени нитрации.

Влиянием количества воды объясняется также и то известное в практике явление, что степень нитрации зависит также от весового соотношения нитрующей смеси к целлюлозе. При работе с большим избытком кислоты целлюлоза более легко и равномерно смачивается, и, кроме того, концентрация кислот, в случае большего избытка кислоты, в результате действия образующейся при реакции воды, изменяется лишь незначительно, так что степень нитрации, с увеличением избытка кислоты, в известных пределах увеличивается.¹ В дальнейшем Вилль² показал, что для определения степени нитрации характерной является не только концентрация применяемой нитрующей смеси, но и равновесная концентрация смеси кислот, устанавливающаяся при нитрации в результате выделения воды и расхода азотной кислоты.

Из всех этих опытов вполне отчетливо вытекает, что количество воды в смеси влияет на степень нитрации. С увеличением содержания воды степень нитрации уменьшается.

Этих результатов можно было ожидать уже заранее, на основании закона действия масс для любого процесса этерификации.

То, что процесс нитрации целлюлозы подчиняется общим законам этерификации, вытекает также и из других опытов. Так, напр., если высоконитрованную целлюлозу обрабатывать нитрующими смесями,³ соответствующими более низким степеням нитрации, то она денитруется до образования менее нитрованных продуктов, соответствующих данному составу нитрующей смеси. Возможен и обратный случай, при котором слабо нитрованные целлюлозы, при обработке нитрующими смесями, соответствующими высоконитрованным продуктам, превращаются в эти последние. Таким образом, в данном случае, безусловно, имеет место равновесие между эфиром и кислотой в зависимости от состава нитрующей смеси.

Скорости этерификации зависят в значительной степени от температуры. Лунге и Вейнтрауб⁴ исследовали влияние температуры при работе с нитрующей смесью, содержащей 3 части серной и 1 часть азотной кислоты, и установили, что скорость нитрации значительно увеличивается с повышением температуры. Кроме того, с повышением температуры быстро увеличивается количество продуктов, растворимых в нитрующей смеси, а также изменяются и физические свойства нитроцеллюлозы. При повышении температуры нитрации надо, повидимому, считаться с образованием продуктов гидролиза целлюлозы. Степень нитрации при действии нитрующей смеси на целлюлозу зависит, кроме того, и от физических свойств применяемой целлюлозы. Хотя Лунге и Бебье и не обнаружили никакого различия в действии нитрующих смесей на различные сорта хлопка,⁵ все же форма, в которой применяется хлопок, имеет известное влияние на состав полученных при

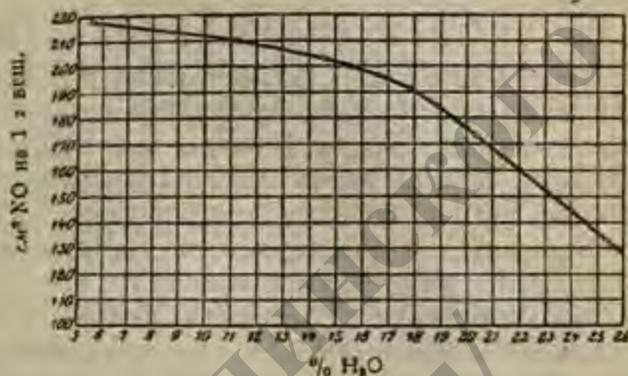


Рис. 46. Зависимость степени нитрации нитроцеллюлозы от содержания воды в нитрующей смеси (по Лунге и Бебье).

¹ G. Lunge и J. Beblé, Z. Angw. 14, 509 (1901).

² W. Will, реф. у Escales, Die Schiessbaumwolle, стр. 157 (1905).

³ Chardonnet, D. R. P. 46 125; D. R. P. 56 655 (1890); ср. K. Süvern, стр. 3, 14; E. Berl и R. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengwesen 2, 403 (1907).

⁴ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 471 (1899); ср. также G. Lunge и J. Beblé, Z. Angw. 14, 515 (1901).

⁵ G. Lunge и J. Beblé, Z. Angw. 14, 565 (1901); C. Cross, E. Bevan и R. Jenke, B. 34, 2498 (1901), указывают, что очищенный хлопок нитруется немного иначе, чем сырой.

нитрации продуктов. Однако по этому вопросу в литературе имеется мало сведений. Имеются только указания,¹ что удобнее применять хлопковую целлюлозу в виде фильтровальной бумаги или тряпок, чем в виде хлопкового волокна. Гутман² указывает, что хлопковые волокна при нитрации скатываются, что и приводит к неравномерной нитрации. Согласно Нетлефольду³ хлопковая и древесная целлюлоза ведут себя различно, при чем одной и той же нитрующей смесью древесная целлюлоза нитруется не полностью, а хлопковая целлюлоза — до получения высших степеней нитрации.

Оптическое определение степени нитрации

Как уже было указано выше, процесс нитрации можно количественно проследить с помощью определения числа нитрогрупп в изолированном продукте реакции (по Крум-Лунге или Шлэзингу). Однако степень нитрации волокна можно значительно изящней определить оптическим путем. При этом используют тот факт, что двойное лучепреломление⁴ целлюлозного волокна уменьшается с увеличением степени нитрации и, переходя через нуль, приобретает отрицательное значение, так что высоконитрованные продукты показывают двойное лучепреломление, противоположное по знаку слабонитрованным.⁵ Таким образом, для различных степеней нитрации существуют различные значения для двойного лучепреломления. Изотропностью обладают только нитроцеллюлозы с содержанием азота в 11,8%, при чем это содержание азота немного изменяется для волн света различной длины.

В таблице 29 даны изменения двойного лучепреломления (для световых лучей различной длины волны)⁶ для волокон рами⁷ различной степени нитрации. Волокна были пронитрованы равномерно. Двойное лучепреломление определялось обычным путем⁸ из разницы хода λ в длинах волн применяемого для

наблюдения света. В качестве источника света применялась ртутная дуговая лампа с световыми фильтрами, по Кёлеру.⁹ Разница фаз γ определялась при помощи окуляра-компенсатора с кварцевым клином по Зидентопфу.¹⁰

На рис. 47 таблица 29 представлена графически.

Таким образом, сила двойного лучепреломления является линейной функцией содержания азота, и степень нитрации может быть определена путем оптических измерений. Можно надеяться, что этот изящный метод после дальнейшей разработки окажется пригодным для изучения кинетики и статики реакции нитрования целлюлозы.



Рис. 47. Зависимость двойного лучепреломления нитроцеллюлозы от содержания азота. Сплошная линия отвечает длине волны в 435 мμ, пунктирная — 650 мμ.

¹ O. Guttman, Ch. Ztschr. 1, 352, 371 (1902); G. Lunge, Z. Angw. 16, 197 (1903); O. Guttman, Z. Angw. 16, 272 (1903).

² O. Guttman, J. Ind. 28, 461 (1909).

³ F. Nettlefold, Chem. N. 55, 306 (1887).

⁴ Чистые целлюлозные волокна обладают в продольном направлении положительным двойным лучепреломлением (ср. статью Каца, в конце книги).

⁵ C. Naegeli, Beobachtungen über das Verhalten des polarisierten Lichtes gegen pflanzliche Organismen, I, стр. 307 (1862); ср. также G. Lunge и F. Weintraub, Z. Angw. 12, 472 (1899); G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 567 (1901); H. Mosenthal, J. Ind. 26, 443 (1907); H. Ambronn, Koll. Z. 13, 200 (1913).

⁶ Hans Ambronn, Koll. Z. 13, 203 (1913).

⁷ Хлопковые волокна вследствие скрученности их менее пригодны, чем волокна рами.

⁸ H. Ambronn и A. Frey, Das Polarisationsmikroskop, Leipzig, 24/25 (1926).

⁹ A. Köhler, Z. f. wiss. Mikroskop. und mikroskop. Technik 27, 329 (1910).

¹⁰ Условия применения см. у Цейсса. Ср. также H. Ambronn и A. Frey, Das Polarisationsmikroskop стр. 61.

При помощи поляризационного микроскопа можно также качественно определить, содержит ли еще нитроцеллюлоза неизменные волокна. Полностью пронитрованная целлюлоза, при исследовании в поляризационном микроскопе, равномерно просвечивает со слегка голубоватым цветом, в то время как неизменная целлюлоза оказывается светложелтой. Равномерная голубая интерференционная окраска является критерием равномерно пронитрованной целлюлозы.¹

ТАБЛИЦА 29

Изменение двойного лучепреломления с увеличением степени нитрации (содержание N) по Амбронну

Рама с % N	435 мμ	546 мμ	579 мμ	650 мμ
13,16	-0,5	-0,32	-0,31	-0,23
12,85	-0,32	-0,20	-0,17	-0,12
11,88	-0,12	-0,08	0	+0,02
10,55	+0,35	+0,32	+0,31	+0,30
Чистое рама	+2,8	+2,2	+2,07	+1,91

а) Продунты этерификации

В более старых работах по нитрации целлюлозы принимается, что различные степени нитрации целлюлозы являются различными химическими соединениями. Эти взгляды, которые основываются на старых работах Эдера и Виейля, находят свое выражение в попытках дать химические формулы для различных продуктов нитрации, исходя из соотношения между количеством NO₂-групп и C₆H₁₀O₅-групп. Так, например, Эдер² относит различные степени нитрации к молекуле целлюлозы, состоящей из 2 групп C₆H₁₀O₅, при чем он принимает серию продуктов между гексанитратом целлюлозы, с содержанием азота в 14,1%, как наиболее высоконитрованным продуктом, и динитратом состава C₁₂H₁₈O₈(NO₂)₂ с содержанием азота 6,76%. Виейль,³ к которому позднее примкнули и многие другие химики, исходил из молекулы с четырьмя группами C₆ и принимал существование 9 нитроцеллюлоз, которые последовательно отличаются друг от друга по содержанию азота на одну нитрогруппу. Он называл эти эфиры додека-, эндека-, дека- и т. д. до тетра-нитроцеллюлозы. Позднее Менделеев⁴ исходил из молекулы целлюлозы с восемью группами C₆,⁵ чтобы в результате увеличения числа возможных азотнокислых эфиров иметь большую возможность объяснения существования различных степеней нитрации, которые он принимал за химически однородные соединения. Швальбе в своей монографии по целлюлозе резонно указал на неправильность всех этих взглядов.⁶

Во всяком случае не имеется никаких серьезных доводов в пользу того, что различные выделенные продукты различных степеней нитрации являются химически однородными соединениями. Более вероятным является предположение, что различные продукты нитрации, содержащие меньшее число нитрогрупп, чем это требуется для полной этерификации, являются не индивидуальными химическими соединениями, а равновесными смесями продуктов различной степени нитрации. Так как для отдельных гидроксильных групп молекулы целлюлозы, вступающих в реакцию, может установиться различное равновесное состояние, то, в зависимости от условий работы, образующиеся смеси эфи-

¹ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 472 (1899).

² J. Eder, B. 13, 169 (1880).

³ P. Vielle, C. r. 95, 132 (1882).

⁴ D. Mendelejeff, Moniteur scientifique, стр. 510 (1897); реф. у G. Lunge и J. Bebié Z. Angw. 14, 483 (1901).

⁵ Различные взгляды по вопросу о строении целлюлозы, лежащей в основе нитроцеллюлозы, обуславливают наличие известных трудностей в отношении обозначения образующихся продуктов. Эдер обозначает наиболее высоконитрованный продукт, как гексанитроцеллюлозу (6 NO₂-групп на одну молекулу C₁₂), а Виейль, как додеканитроцеллюлозу (12 NO₂-групп на одну молекулу C₂₄) и т. д. Если хотят применять подобные обозначения, то необходимо указывать, из какой формулы целлюлозы при этом исходят. Все эти обозначения в настоящее время могут носить только условный характер.

⁶ C. Schwalbe, стр. 273; ср. также Margosches, реф. у Piest'a, Die Zellulose, 25 (1910).

ров могут иметь различный, иногда довольно сложный состав, при чем соотношение NO_2 к $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ иногда не может быть выражено целыми числами.

Таким образом, возможность существования различных описанных в литературе нитроцеллюлоз, в которых отношение NO_2 к $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ выражается целыми числами, является довольно сомнительной. Если принять, что для нитроцеллюлоз имеются в основном те же соотношения, что и для ацетилцеллюлоз, которые были детально исследованы в последнее время (см. стр. 258 и 267), то при наличии молекулы целлюлозы,¹ состоящей только из одной группы C_6 , могут образовываться следующие азотнокислые эфиры целлюлозы: 1) трехзамещенный продукт (тринитрат), 2) три различных двузамещенных продукта (динитраты), 3) три различных однозамещенных продукта (моонитраты). При различных степенях нитрации могут быть получены, согласно высказанным предположениям, смеси этих семи эфиров с неизменной целлюлозой.

До тех пор, пока не будет, исходя из тех или иных предпосылок, внесена ясность в вопросы строения нитроцеллюлоз, мы должны ограничиться кратким изложением имеющегося обширного опытного материала, который имеет большое техническое значение.

Тринитроцеллюлоза

Вполне нитрованную целлюлозу, содержащую на одну группу C_6 три группы NO_2 , получить довольно трудно. В литературе имеется много работ, посвященных вопросу о том, возможна ли вообще эта степень нитрации. Тринитроцеллюлоза $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{NO}_2)_3$ ² имеет теоретическое содержание азота в 14,14% и должна при определении по методу Крум-Лунге выделять 226,27 см³ NO на 1 г вещества. В таблице 30 приведены максимально нитрованные продукты, полученные различными авторами, иногда при различных условиях работы.

Согласно этим многочисленным исследованиям можно принять, что практически достигнуто содержание NO_2 , требуемое для получения тринитроцеллюлозы. Если в обычных продуктах нитрации содержание азота приблизительно на полпроцента ниже теоретического, то это можно, по всей вероятности, объяснить, согласно Берлю и Клайе,³ сдвиганием процесса этерификации в сторону образования менее нитрованных продуктов. Это положение подтверждается также и тем фактом, что при нитрации в присутствии азотного ангидрида содержание азота в тринитрате повышается почти до теоретического.

Можно отметить, что в отношении полной этерификации целлюлозы при ацетилировании затруднений не встречается, что по видимому объясняется, согласно вышеприведенным данным Берля и Клайе, тем, что при ацетилировании, в виду большего избытка уксусного ангидрида, присутствие воды не играет роли.

Необходимо указать также и на то обстоятельство, что меньшее содержание NO_2 -групп можно объяснить наличием примесей в волокне⁴ или что при образовании нитроцеллюлозы имеет место и образование оксицеллюлозы.⁵

Если первое предположение является малодостоверным в виду того, что крепкая нитрующая смесь должна в значительной степени растворить все примеси целлюлозного волокна, то второе предположение является в настоящее время безусловно ошибочным (см. главу IV об оксицеллюлозе). Препарат, полученный после денитрации, обладает всеми свойствами химически неизменной целлюлозы (см. стр. 250/251). Само собой понятно, что, в зависимости от обстоятельств, на ряду с процессами нитрации могут протекать и про-

¹ Мы придерживаемся вполне сознательно также и здесь понятия молекулы целлюлозы, так как другие предположения ничего нового нам не дают (см. стр. 178/179).

² В изложении мы исходим из возможности, которая в настоящее время имеет большую степень вероятности, что во всех нитроцеллюлозах целлюлоза имеет молекулу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

³ E. Berl и R. Kläye, Ztschr. ges. Schless- u. Sprengstoffwesen 2, 403 (1907).

⁴ Cp. G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 445 (1899).

⁵ L. Vignon, Bl. [3] 29, 509 (1903); Cp. также G. Lunge и J. Viebié, Z. Angw. 14, 511 (1901).

цессы гидролиза, особенно если работать при повышенных температурах. Однако при комнатной температуре эти процессы почти не происходят.

ТАБЛИЦА 30
Опыты получения тринитроцеллюлозы

Автор	Состав нитрующей смеси ¹	Продолж. реакции (в часах)	Т-ра	% азота в нитроцеллюлозе
Эдер ²	3 объема HNO ₃ (d=1,5); 1 объем H ₂ SO ₄ (d=1,845)	24	10°	13,74—13,91
Виелье ³	Детальных указаний не имеется; HNO ₃ (d=1,502)	—	11	13,4
Виньон ⁴	3 части HNO ₃ (d=1,5); 1 часть H ₂ SO ₄ (d=1,84)	24	—	13,5
Гуттман ⁵	Производственные условия, детали не приводятся	—	—	13,65
Лунге и Вейнтрауб ⁶	1 часть HNO ₃ ; 1 часть P ₂ O ₅	24	18—20	13,87
Лунге и Вейнтрауб ⁷	4 части HNO ₃ (d=1,52); 1 часть H ₂ SO ₄ (d=1,84)	24	15	13,4
Лунге и Бебье ⁸	25,31% HNO ₃ , 63,35% H ₂ SO ₄ , 11,34% H ₂ O	24	18—20	13,92
Гойтзема ⁹	На нитроцеллюлозу действовали HNO ₃ , содержащей N ₂ O ₅	48	18—20	14,0
Берль и Клайе ¹⁰	N ₂ O ₅ ; более подробные сведения мне получить не удалось	—	—	13,86
Гаке и Белл ¹¹	1 часть HNO ₃ ; 3 части H ₂ SO ₄	—	—	13,96
Берль и Смит ¹²	1 часть HNO ₃ (d=1,48); 3 части ангидрида уксусн. к-ты; 3 части ледяной уксусн. к-ты	48	18—20	13,70

Несмотря на то, что тринитроцеллюлоза, являющаяся главной составной частью бездымного пороха, имеет важное техническое значение, ее основные физические свойства до настоящего времени еще не исследованы с достаточной точностью. Более или менее тщательно исследованы только те физические свойства, которые представляют большой технический интерес.¹³ Так, например, до настоящего времени для тринитроцеллюлозы не определено еще удельное вращение. Определенное Виньоном¹⁴ удельное вращение нитроцеллюлозы в ацетоне и в смеси спирта-эфира относится к низконитрованным продуктам. Также и по вопросу о растворимости тринитроцеллюлозы в литературе, насколько мне известно, не имеется достаточно точных данных. На основании опытов Лунге и Вейнтрауба¹⁵ можно принять, что высоконитрованная целлюлоза нерастворима в спирте и в эфире, а также и в смесях спирта-эфира. К органическим растворителям, в которых тринитроцеллю-

¹ Во всех опытах брался большой избыток нитрующей смеси по отношению к целлюлозе.

² J. Eder, B. 13, 176 (1880).

³ P. Vieille, C. r. 95, 135 (1882).

⁴ L. Vignon, C. r. 126, 1660 (1898); C. r. 131, 509/510 (1900).

⁵ O. Guttman, Z. Angw. 16, 272 (1903).

⁶ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 444 (1899).

⁷ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 445 (1899); ср. также C. Holtsema, Z. Angw. 11, 173 (1898).

⁸ G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 513 (1901).

⁹ C. Holtsema, Z. Angw. 11, 174 (1898).

¹⁰ E. Berl и R. Klaye, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 403 (1907).

¹¹ N. Hake и M. Bell, J. Ind. 28, 461 (1909); ср. также O. Guttman, J. Ind. 28, 1461 (1909).

¹² Berl и Smith, B. 41, стр. 1837 (1908); обратить внимание на предосторожности, принимаемые при приготовлении нитрующей смеси.

¹³ Ср. R. Escales, Die Schießbaumwolle, стр. 198 (1905); H. Brunswig, Explosivstoffe (1909).

¹⁴ L. Vignon, Bl. [3] 31, 107 (1904); de Mosenhal, J. Ind. 26, 443 (1907); Z. Angw. 20, 1970 (1907); ср. также удельные вращение низко нитрованных целлюлоз у G. Bumscke и R. Wolfenstein, B. 32, 2504 (1899).

¹⁵ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 445; ср. также G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 537 (1906).

люза растворима, относятся, главным образом, ацетон и этиловый эфир уксусной кислоты, а также и их высшие гомологи. В нитробензоле тринитроцеллюлоза растворима значительно труднее; растворяется она также в метил- и этилгликоляцетате, в циклогексаноне, в амилацетате, циклогексанолацетате и в расплавленной камфоре.

Удельные веса высоко- и низконитрованных продуктов являются по Мозенталю¹ практически идентичными, $d=1,66$ (в воде). При рентгенографических определениях была принята плотность нитроцеллюлоз $d=1,65$.² Так как определения плотности волокон неточны, то полученные данные должны быть проверены. Тринитроцеллюлоза, полученная обычным путем, сохраняет первоначальную форму хлопкового волокна. Мозенталь³ предполагает, что в результате нитрации закрученное хлопковое волокно принимает форму ленты. Имеются данные, что каналы волокна тринитроцеллюлозы меньше, чем у исходного целлюлозного волокна.

Для всех нитроцеллюлоз является характерным отношение к повышению температуры, что имеет большое значение для суждения о технической пригодности продукта.

Всякая нитроцеллюлоза, не обработанная особым образом, является неустойчивой (если даже отмыта вся кислота), т. е. она разлагается при нагревании, при чем это разложение может иногда принять форму взрыва. Так как это значительно затрудняет производственную работу, то необходимо устранить причины этого разложения путем так называемой стабилизации. В технике стабилизация производится путем длительного кипячения с водой, размельчения в голландере и повторного кипячения. Обработанная подобным образом нитроцеллюлоза является стабильной, т. е. при постоянной, точно поддерживаемой температуре, лежащей ниже так называемой температуры разложения, она разлагается равномерно, отщепляя в равные промежутки времени равные количества азота в виде окислов азота, в то время как в случае неустойчивой нитроцеллюлозы в одинаковые промежутки времени выделяются все увеличивающиеся количества окислов азота.⁴

О сущности процесса стабилизации до сих пор не имеется достаточно ясного представления. Часто объясняют разложение нестабилизированных нитроцеллюлоз наличием небольших количеств свободных кислот, которые удерживаются нитрованным волокном во внутренних каналах и полностью удаляются только после размалывания волокна. С другой стороны, неустойчивость объясняют наличием примесей, т. е. лабильных эфиров (например, смешанных эфиров азотной и серной кислоты), или образованием нитроэфиров с примесями, находящимися в волокне, при чем все эти соединения при кипячении удаляются или омыляются.

Так как при стабилизации путем продолжительного кипячения с водой содержание азота в нитроцеллюлозе несколько уменьшается, то при лабораторной работе применяют другие способы стабилизации. К числу таких способов относятся непродолжительное кипячение с 50% уксусной кислотой или более продолжительное кипячение со спиртом (см. примеры, приведенные на стр. 252). Так, например, при кипячении с 60% уксусной кислотой с обратным холодильником в течение одного или двух часов получают такую же стабильную нитроцеллюлозу, как и при кипячении с водой и последующем размельчении в голландере.

Нитроцеллюлоза, которая не удовлетворяет обычным требованиям стабилизации, не может быть названа чистой нитроцеллюлозой. Это необходимо учитывать и при чисто научных исследованиях.

¹ H. Mosenthal, J. Ind. 26, 443 (1907); Z. Angw. 20, 1970 (1907).

² R. Herzog, Helv. 9, 798 (1926).

³ H. Mosenthal, J. Ind. 23, 292 (1904); G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 472 (1899).

⁴ Имеются многочисленные работы, в которых стабилизация характеризуется подобным образом. См., например, R. Escales, Die Schießbaumwolle, стр. 185 (1905), и Braunschw. Das rauchlose Pulver (1926).

Низконитрованная целлюлоза

В отличие от тринитроцеллюлозы, которая из всех продуктов нитрации целлюлозы одна только и может быть названа однородным химическим соединением, — менее нитрованные продукты являются безусловно смесями.¹ Они отличаются от тринитрата растворимостью в смеси спирта-эфира² (в большинстве случаев 1:3), на чем основывается ее большое техническое значение для получения фильм, целлулоида, искусственной кожи, искусственного шелка и т. д. В то время как высоконитрованный продукт, в соответствии с его техническим применением, носит название гремучей ваты (пироксилин), менее нитрованные продукты объединяются под техническим названием коллодийной ваты (коллодийные растворы).

В виду смешанного характера этих препаратов, их точная систематика невозможна. Но так как, в виду большого технического значения этих продуктов, необходимо их детализировать, то для характеристики этих веществ используют их внешние свойства и, прежде всего, растворимость и содержание азота. Одно содержание азота является еще недостаточным для характеристики продукта, так как препараты с одним и тем же содержанием азота могут обладать различной растворимостью.

В отношении растворимости необходимо учитывать, как и всегда при работе с целлюлозой или ее производными, что в данном случае понятие растворимости нельзя определить, как явление насыщения в смысле установления равновесия между осадком и раствором,³ но что при действии растворителей на производные целлюлозы имеет место процесс набухания, при чем вещество после набухания начинает растворяться под влиянием еще невыясненных причин (присутствие примесей, хотя бы в ничтожных количествах, величина мицелл или кристаллитов, их положение по отношению друг к другу и т. д.). Детальные опыты по растворению нитроцеллюлозы (низко нитрованных препаратов) в смешанных растворителях были произведены Массоном, Гибсоном и Мак-Коллом,⁴ а также и Хайфельдом.⁵ Само собой понятно, что растворимость в значительной степени зависит и от гидролитического разрушения целлюлозы, имеющего место при нитрации, особенно при повышенной температуре. Однако, причиной различной растворимости нитроцеллюлоз, полученных при „мягких“ условиях обработки, является не гидролитическое расщепление молекул целлюлозы, как это часто думали раньше.⁶ Возможно, что в данном случае имеют место те же соотношения, что и у ацетилцеллюлозы, которая в этом отношении исследована лучше (см. стр. 267).

При определении низконитрованных препаратов целлюлозы необходимо указывать способ получения и исходный материал. В таблице 31 приведены некоторые примеры.

Из этой сводки видно, что слабонитрованные целлюлозы при одинаковом содержании азота дают растворы с совершенно различными свойствами. Препараты, приведенные в таблице, имеют большее содержание азота, чем это соответствует динитроцеллюлозе (11,11% N), и меньшее, чем у тринитроцеллюлозы (14,14% N). Нитроцеллюлозы, растворимые в смеси спирта-эфира,

¹ Margosches, реф. у Piest'a, Die Zellulose, стр. 25 (1910).

² Более подробные сведения о растворении этих продуктов см. H. Mosenthal, J. Ind. 23, 292 (1904).

³ Cp. Wo. Ostwald, Koll. Z. 41, 163 (1927); W. Neuenstein, Koll. Z. 41, 183 (1927); A. Highfield, Ph. Ch. 124, 249 (1926).

⁴ J. Masson и R. Mc Call, Soc. 117, 819 (1920); W. Gibson и R. Mc Call, Soc. 39, 172 (1920).

⁵ A. Highfield, Ph. Ch. 124, 248 (1926); см. также H. Brunswig, Cell. 7, 118 (1926).

⁶ Cp. G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 448 (1899); C. Schwalbe, 277, 297.

ТАБЛИЦА 31

Зависимости растворимости низконитрованных целлюлоз с одинаковым содержанием азота от способа их получения

Автор	Исходный материал	Состав нитрующей смеси	Продолж. реакции (в час.)	Т-ра	% N	Раствор. ¹ в спирте-эфире (1:3)
1. Эдер ²	Хлопок	1 объем HNO ₃ (d = 1,40), 1 объем конц. H ₂ SO ₄	1—5	18-20°	12,31	раств. почти 100%
2. Лунге и Бебье ³	Гигроскоп. вата	42,15% HNO ₃ , 38,95% H ₂ SO ₄ и 18,90% H ₂ O	24	18-20°	11,59	
3. Лунге и Бебье ⁴	"	33,38% HNO ₃ , 49,37% H ₂ SO ₄ , 17,25% H ₂ O	24	18-20°	12,77	99,8%
4. Виейль ⁵	Хлопок	HNO ₃ (d = 1,502)	24	18-20°	11,6	Очень мало раств.
5. Лунге и Вейнтрауб ⁶	Гигроскоп. вата	1 ч. HNO ₃ , 0,1 ч. H ₂ SO ₄	24	18-20°	12,75	2,1%

называются коллодийной ватой; они имеют большее техническое значение и поэтому были исследованы более детально.⁷

Можно получить нитроцеллюлозы, растворимые в смеси спирта и эфира, и с большим содержанием азота.⁸ С другой стороны, известны продукты⁹ и с меньшим содержанием азота, которые также растворимы в названных растворителях. Однако эти препараты не имеют особого технического значения и исследованы слишком недостаточно для того, чтобы на них останавливаться более детально.

в) Растворы нитроцеллюлозы

В виду ограниченного выбора растворителей для тринитроцеллюлозы, растворы менее нитрованных целлюлоз, так называемые коллодийные растворы, исследованы наиболее детально. Успешные исследования этих растворов дают возможность выяснить вопрос и о природе самой целлюлозы, входящей в состав нитроцеллюлозы. С этой целью необходимо произвести детальное исследование соответствующих продуктов омыления нитроцеллюлоз, при чем нельзя ограничиться только характерной для целлюлозы цветной реакцией с хлор-цинк-йодом или окрашиваемостью ее красителями. Также не достаточны и физические методы исследования (рентгенограммы и показатели двойного лучепреломления), так как на основании этих методов едва ли возможно определить смеси целлюлозы и продуктов ее распада. Для точной характеристики различных продуктов могут быть применены, по моему мнению, только поляриметрические измерения, как, например, определения удельных вращений нитроцеллюлоз и сравнение полученных величин

² Об определении растворимости см. G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 484 (1901).

³ J. Eder, B. 13, 180 (1880).

⁴ G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 486, 507 (1901).

⁵ G. Lunge и J. Bebié, l. c., стр. 512.

⁶ P. Vieille, C. r. 95, 133 (1882); опыт был подтвержден G. Lunge и E. Weintraub, l. c., стр. 446.

⁷ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 446 (1899).

⁸ Ср. Escales, Die Schiessbaumwolle, стр. 152, 167 (1905), где описаны многочисленные опыты по приготовлению коллодийной ваты.

⁹ G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 513 (1901).

¹⁰ J. Eder, B. 13, 183 (1880); ср. также W. Will, B. 24, 401 (1901); G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 511 (1901); E. Berl и Smith, J. Ind. 27, 537 (1908).

с удельными вращениями чистых и индивидуальных препаратов,⁴ или можно определять удельное вращение продуктов омыления в медноаммиачных растворах. Так как подробных исследований в этой области еще не имеется, то все исследования нитроцеллюлоз, приводимые ниже, имеют лишь ограниченную ценность.

Растворы нитроцеллюлоз в органических растворителях исследуются прежде всего в отношении вязкости, а затем определяются также и осмотические свойства, как, например, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и способность к диффузии.

Вязкость

Несмотря на то, что определение вязкости, например, коллоидных растворов имеет очень большое значение для технических целей (получение лаков, фильм, искусственного шелка и т. д.), вопрос о зависимости вязкости от внешних факторов исследован только очень поверхностно. Количественных исследований до настоящего времени не имеется.

Согласно наблюдениям Дюкло и Вольмана² препараты нитроцеллюлозы являются неоднородными в отношении вязкости. Авторы подвергали дробному осаждению препараты нитроцеллюлозы водой из ацетоновых растворов или водным раствором ацетона и разделяли таким образом на продукты с совершенно различной вязкостью. Соотношение вязкостей разделенных продуктов равнялось, напр., 1:46. Подобные фракции можно, согласно данным авторов, получить и путем ультрафильтрации. Если и нельзя определить, насколько понижается вязкость отдельных препаратов в результате процессов осаждения (см. Мозенталь, стр. 246), все же из опытов Дюкло вытекает, что препараты нитроцеллюлозы являются неоднородными в отношении вязкости, на основании чего можно заключить,³ что в одном и том же препарате имеются мицеллы различной величины. Таким образом измерения вязкости дают только средние значения, сделать же количественные выводы из исследования вязкости довольно трудно.

Тот факт, что вязкость медноаммиачных растворов целлюлозы или вискозных растворов в значительной степени зависит от предварительной обработки целлюлозы и от ее естественного происхождения, должен быть учтен также и при определении вязкости растворов нитроцеллюлоз, например, в ацетоне или в смеси спирта-эфира. Хотя для растворов нитроцеллюлоз еще не имеется⁴ систематических исследований, или по крайней мере не опубликованы такие же работы как те, которые были проведены Берлем,⁵ Остом⁶ и др. исследователями по вопросу о влиянии предварительной обработки целлюлозы на вязкость медноаммиачных растворов целлюлозы, то все же на основании имеющихся данных⁷ необходимо принять, что предварительная обработка хлопка или древесной целлюлозы щелочами или кислотами, как это имеет место при мерсеризации или при отбелке, имеет

¹ Можно, например, легко растворимые слабо витрованные целлюлозы (см. стр. 192) полностью пронитровать, а затем сравнить удельное вращение полученного таким образом продукта с удельным вращением специально приготовленной тринитроцеллюлозы (в ацетоне). Поляриметрические измерения возможно комбинировать и с опытами по фракционированию.

² J. Duclaux и E. Wollman, Bl. [4] 27, 414 (1920); C. 1920, III, 233; ср. также Duclaux Bl. [4] 33, 36 (1923); C. 1923, III, 803; Piest, Z. Angw. 24, 969 (1911).

³ Аналогичные исследования проведены Гессом и Шульце над кристаллическими ацетилцеллюлозами, А. 444, 266 (1925).

⁴ См. недавно опубликованное сообщение J. Reitstötter'a, Koll. Z. 41, 362 (1927), который установил, что целлюлоза, нагретая до 90—140°, дает нитроцеллюлозу, растворы которой обладают очень незначительной вязкостью.

⁵ E. Berl и A. Innes, Z. Angw. 23, 987 (1910); E. Berl и R. Klays, Z. ges. Schliessw. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907); 4, 81 (1909).

⁶ Ost, Z. Angw. 24, 1892 (1911).

⁷ Ср. напр. R. Robertson, Koll. Z. 28, 220 (1921); D. Krüger, Cell. 8, 1 (1927).

большое влияние на вязкость нитроцеллюлоз, приготовленных при одинаковых условиях.

Согласно Писту,¹ вязкость растворов нитроцеллюлоз (например, 2% раствора в ацетоне), полученных из мерсеризованной и из более сильно отбеленной целлюлозы, ниже, чем у растворов нитроцеллюлозы, полученной из целлюлозы, не подвергнутой предварительной обработке. Так как при мерсеризации не происходит химических изменений целлюлозы и так как при осторожной отбелке не происходит никакого гидролитического разрушения целлюлозы, то изменение вязкости объясняется, повидимому, изменениями величины мицелл целлюлозы или др. аналогичными причинами.

Согласно опытам Берля и Клайе,² вязкость растворов нитроцеллюлоз, полученных из препаратов целлюлозы, которые обычно называют гидроцеллюлозой и оксидцеллюлозой, при одном и том же содержании азота в нитроцеллюлозе и при одном и том же способе получения, будет значительно меньше, чем у растворов нитроцеллюлозы, полученной из хлопка. Так как подобного рода препараты в настоящее время ни в коей мере не могут считаться продуктами гидролиза или окисления целлюлозы, но представляют из себя главным образом химически неизмененную целлюлозу (см. главу об оксидцеллюлозе), то изменения вязкости нитроцеллюлоз, полученных из предварительно обработанной целлюлозы, необходимо объяснить аналогичным образом.

Само собой понятно, как это и вытекает из работ Лунге, Берля, Писта и др., что сами условия нитрации, как, например: температура, содержание воды, степень нитрации и время нитрации, имеют большое влияние и на вязкость растворов нитроцеллюлоз. Согласно Писту,³ с увеличением температуры нитрации вязкость растворов нитроцеллюлозы уменьшается, а степень нитрации увеличивается. По Лунге, с увеличением времени нитрации вязкость вообще уменьшается. По Писту, при одной и той же температуре и времени нитрации вязкость увеличивается с увеличением степени нитрации. Все же остальные условия при нитрации не изменялись.

Большой интерес представляет разрешение вопроса о том, получают ли различные нитроцеллюлозы из химически неизмененной целлюлозы. Если целлюлоза при нитрации химически не изменяется, то условия проведения реакции влияют, в первую очередь, на изменение размеров мицелл при нитрации; однако количественное определение влияния условий нитрации на характер получаемых продуктов и их растворов при помощи препаративно-химических и коллоидно-химических методов исследования является все же затруднительным.

Представляют интерес также и определения изменений вязкости растворов нитроцеллюлоз при осторожной предварительной обработке нитроцеллюлоз. По Мозенталю,⁴ путем многократного повторного растворения и осаждения нитроцеллюлозы получают продукты с очень незначительной вязкостью. Этот факт подтверждает тот взгляд, что вязкость производных целлюлозы обуславливается величиной частиц, которая изменяется в зависимости от внешних воздействий.⁵

Сюда же относится и изменение вязкости нитроцеллюлозных растворов при старении. По Писту,⁶ вязкость растворов нитроцеллюлозы со временем уменьшается более или менее быстро, в зависимости от характера примененного растворителя. Пист объясняет этот факт диспергирующим действием растворителя на первоначально образующиеся грубодисперсные частицы. Это наблюдение относится к общему явлению, что вязкость любых

¹ С. Piest, Z. Angw. 24, 968 (1911).

² E. Berl и R. Kläye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907); 4, 81 (1909).
Ср. также K. Aitsuki, Journ. Faculty of Eng. Tokio, реф. в Cell. 6, 78 (1925).

³ Ср. H. Schwarz, Koll. Z. 12, 37 (1913).

⁴ H. Mosenthal, Soc. 13, 785 (1911).

⁵ D. Krüger, Cell. 8, 1 (1927).

⁶ С. Piest, Z. Angw. 24, 970 (1911).

целлюлозных растворов вначале после растворения уменьшается. В настоящее время этот факт можно, повидимому, объяснить тем обстоятельством, что мицеллы, переходящие вначале в раствор, сохраняют также величину и форму, которую они имели в исходном препарате целлюлозы (см. стр. 248 и 249), а затем под влиянием растворителя мицеллы претерпевают дальнейшие изменения. Эти изменения, повидимому, в значительной степени зависят от концентрации раствора (см. стр. 271).

Прядильные растворы после начального уменьшения вязкости показывают в дальнейшем увеличение вязкости, которое также и в этом случае носит название „созревания“ (см. главу о вязкозных растворах, стр. 220 и след.). Можно предполагать, что в растворах определенной концентрации имеет место увеличение размеров частиц, вызванное переходом первичных частичек во вторичные.

Если учитывать начальное уменьшение вязкости в результате диспергирующего действия растворителя и дальнейшее увеличение размеров частиц, то становится ясным, насколько первоначальные мицеллы целлюлозы изменяются (даже в том случае, если они при осторожной нитрации остаются без изменения) в результате процесса растворения, так что полученный из подобных растворов искусственный шелк значительно отличается по своему физическому строению от естественного волокна.

Несмотря на эту изменяемость мицелл нитроцеллюлозы, у них все же наблюдается известное сопротивление изменению формы, так как и для нитроцеллюлозных растворов является применимым общее положение, что изменение вязкости дериватов целлюлозы происходит параллельно с изменением вязкости растворов самой целлюлозы, например, в медноаммиачном растворе, при чем целлюлоза, обладающая большей вязкостью в медноаммиачном растворе, дает и более вязкие растворы нитроцеллюлозы; целлюлозы низкой вязкости дают и растворы нитроцеллюлозы с небольшой вязкостью.¹ Это явление становится понятным, если принять, что мицелла обладает при нитрации известной стабильностью и образующиеся нитроцеллюлозы растворяются вначале без изменения размеров мицелл.

Само собой понятно, что вязкость нитроцеллюлозных растворов зависит от природы растворителя, от концентрации и от температуры. Детали этих исследований см. в оригинальных работах.²

Те выводы, которые были сделаны на основании изучения явлений вязкости растворов нитроцеллюлозы, могут быть проверены, по меньшей мере приближенно, при помощи диффузионного метода, разработанного в последнее время Герцогом и Крюгер, а также и Ямага.

Осмотические явления

Криоскопические и эбулиоскопические определения. С целью выяснения молекулярного веса целлюлозы довольно часто пробовали определять повышение темп. кипения и понижение темп. замерзания нитроцеллюлозных растворов. Не приводя детальных указаний, Кросс и Бивен³ сообщают, что определение темп. замерзания нитроцеллюлозы по методу Рауля (в ледяной уксусной к-те) дает такие незначительные и колеблющиеся депрессии, что они непригодны для определения молекулярного веса. Бумке и Вольфенштейн⁴ эбулиоскопически исследовали растворимые в спирту нитроцеллюлозы (содержание N: 8—9%), полученные из предварительно обработанной (мерсеризация, осаждение из медноаммиачного раствора) и не-

¹ R. Robertson, Koll. Z. 28, 222 (1921); J. Reitstötter, Koll. Z. 41, 362 (1926).

² Cp. E. Warden и L. Rutzlein, Kunststoffe, 25 (1921); H. Schwarz, Koll. Z. 12, 32 (1913); R. Robertson, Koll. Z. 28, 222 (1921); J. Duclaux Bl. [4] 29, 374 (1921) C. 1921, 833; IV. W. Gibson и R. Mc Call, Soc. 39, 172 (1920); A. Highfield, Ph. Ch. 124, 245 (1926).

³ Cross-Bevan, стр. 48.

⁴ G. Bumcke и R. Woffenstein, B. 32, 2495, 2506 (1899).

обработанной целлюлозы, и получили повышение темп. кипения в ацетонном растворе, которое соответствует молекулярному весу от 1147 до 1487. Необходимо отметить, что постоянные результаты достигаются лишь тогда, когда к ацетону или ацетонному раствору прибавлен свежепрокаленный хлористый кальций.

Исследования Дюкло и Вольмана¹ над определением осмотического давления растворов нитроцеллюлозы в ацетоне привели к значительно более высоким числам. Фракции различной вязкости одних и тех же нитроцеллюлоз дали молекулярный вес от 21 000 (фракция мало вязкого раствора) до 70 000 (фракция высоко-вязкого раствора). Наконец, Мозенталь² вообще не обнаружил осмотического давления у ацетонных растворов нитроцеллюлозы.

Довольно затруднительно объяснить эти противоречивые результаты. Имеется мнение, что вообще нельзя определять молекулярные веса у веществ с коллоидными свойствами.³ Мы думаем, что это мнение, повидимому, является правильным для многих проведенных определений, так как Дюкло и Вольман¹ установили для ацетонных растворов нитроцеллюлозы, что между осмотическим давлением (в качестве мембраны применялась денитро-ванная коллоидная пленка) и концентрацией не существует простой пропорциональности. Это несоответствие основных определений с законом Вант-Гоффа заставляет сомневаться вообще в применимости обычных методов определения молекулярного веса к коллоидным растворам. Однако ряд исследований, проведенных в особенности над ацетилцеллюлозой⁴ (эти опыты детально описаны на стр. 268), доказывает со всей очевидностью, что закон Вант-Гоффа применим и к коллоидным веществам, если работать с соответствующими растворителями в области низких концентраций. Для растворов ацетилцеллюлозы, например, в ледяной уксусной кислоте, характерно изменение величины частиц при изменении концентрации раствора, т. е. величина частиц уменьшается с уменьшением концентрации раствора до тех пор, пока она, при известных условиях, полностью или практически полностью не достигнет величины молекулы. В этом интервале концентраций, который является сравнительно небольшим, существует простая пропорциональность между депрессией и концентрацией. Наибольшее понижение температуры замерзания соответствует молекулярному весу $C_6H_{10}O_5$. Эти соотношения приводят к мысли, что аналогичные явления имеют место и для нитроцеллюлозы и что колеблющиеся и противоречивые данные различных авторов объясняются различной концентрацией при диспергировании нитроцеллюлоз. Детальное исследование этого вопроса, аналогичное исследованию ацетилцеллюлозы, должно внести ясность в вопрос об осмотических явлениях у растворов нитроцеллюлозы и осветить вопрос о величине ее химической молекулы.

Опыты по изучению диффузии. В последнее время Герцогом и Крюгер⁵ опубликованы интересные данные о скорости диффузии нитроцеллюлоз. Ими была исследована скорость диффузии в ацетоне и в метилэтилкетоне различных нитроцеллюлоз, полученных из целлюлоз различного происхождения и из целлюлоз, подвергнутых той или иной предварительной обработке. Ими был определен коэффициент диффузии D (метод определения, к сожалению, подробно не описан), и при помощи этого коэффициента был вычислен, исходя из формулы диффузии Эйнштейна, радиус или диаметр диспергированных частиц (предварительно было сделано предположение, что частицы эти имеют шарообразную форму). Полученные результаты приведены в таблице 32.

¹ J. Duclaux и R. Wollman, Bl. (4) 27, 414 (1920); C. 1920, III, 233.

² H. Mosenthal, J. Ind. 30, 782 (1911); C. 1911, II, 1120.

³ Cp. Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie 3 изд., 175 (1912).

⁴ J. Duclaux и E. Wollman, C. r. 152, 1580 (1911).

⁵ K. Hess и G. Schultze, A. 448, 99 (1926).

⁶ R. Herzog и D. Kruger, J. Physic. Ch. 30, 466 (1926).

Из этой таблицы видно, что величина частиц нитроцеллюлозы в метилэтилкетоне зависит от происхождения целлюлозы и уменьшается, как это вытекает из определений вязкости, с увеличением интенсивности предварительной обработки целлюлозы.

Частицы нитроцеллюлозы, полученной из необработанной целлюлозы, должны иметь ту же величину, что и кристаллиты целлюлозы в натуральном волокне. Величину кристаллита можно приблизительно определить по Герцогу¹ на основании расширения интерференционных полос с увеличением угла отклонения. В этом соответствии Герцог и Крюгер видят экспериментальное подтверждение того взгляда, что при нитровании целлюлозных волокон величина кристаллита целлюлозы остается без изменения (реакция протекает независимо от внешней формы), и делают вывод, что растворитель может растворить нитроцеллюлозу только с образованием частичек, величина которых равна величине первоначального кристаллита. Однако, вопрос о том, насколько правильно это последнее утверждение, остается еще открытым до тех пор, пока не будет доказано влияние концентрации раствора на величину частиц производных целлюлозы.²

ТАБЛИЦА 32

Диаметр частиц диспергированной нитроцеллюлозы, полученной из целлюлозы различного происхождения и подвергнутой различной предварительной обработке (по Герцогу и Крюгер)

Исходный материал ¹	Растворитель	D ²	Диаметр частиц в Å, вычисленный:		
			I—по Фелдиффузии Эйнштейна; ³	II—по Эхольму	
Хлопок	ацетон	0,035	300	94	
	метилэтилкетон	0,023	340	94	
Конопля	"	0,039	200	74	
Рами	"	0,042	186	66	
Лен	"	0,043	182	66	
Сульфитная целлюлоза	"	0,045	174	64	
Вискозный шелк	"	0,053	148	56	
Конопля, размалывалась 25 мин. в голландере	"	0,075	104	44	
Хлопок мерсеризован. 3—4 ч.	"	0,043	182	66	
		70 ч.	0,085	88	41
		обраб. 50% H ₂ SO ₄ , 2 ч.	0,039	200	68
"	"	H ₂ SO ₄ , 20 ч.	0,059	132	52

Ямага⁴ определил по диффузионному методу Шеффера⁵ коэффициенты диффузии нитроцеллюлоз (13,3% N), полученных из целлюлоз, подвергнутых различной предварительной обработке, и сравнил их с вязкостью растворов. Препарат, подвергнутый предварительному нагреванию, обладал более высоким коэффициентом диффузии, чем препарат, не подвергнутый предварительной обработке. Как и следовало ожидать, более высоким коэффициентам

¹ Ср. статью Каппа, в конце книги.

² См. стр. 270/271 и 286.

³ Об условиях нитрования сказано только: „осторожно нитруют, промывают“ и т. д.

⁴ D—коэффициент диффузии. О методе определения сказано очень мало: „определение величины частиц в коллоидном растворе производилось по методу свободной диффузии в растворитель“.

⁵ A. Einstein, Ann. Physik (4) 19, 303 (1906); Z. El. Ch. 14, 237 (1908). Диаметр частиц, вычисленный по эмпирической формуле О е h o l m⁶: $M\sqrt{D}=7$ (M—молекулярный вес; D—коэффициент диффузии в водных растворах при 20° C) (Med. Vetenskats Nobel Institut 2, 23 (1912); C. 1913, 1, 1648) дают значения в 2—3 раза меньшие.

⁶ N. Yamaga, Cellulose Industry 2, 37 [Abstracts] (1926).

⁷ J. Scheffer, Ph. Ch. 2, 390 (1888).

диффузии соответствовала меньшая вязкость. Исходя из коэффициента диффузии, вычислили, пользуясь соотношением Фик-Стокса¹ (принимая шарообразную форму частиц), радиус частиц, находившихся в растворе. Он оказался равным 9,838 Å для нитроцеллюлозы, полученной из необработанной целлюлозы, и 9,148 Å для целлюлозы, подвергнутой предварительной обработке. Эти величины значительно меньше, чем числа, найденные Герцогом и Крюгер: они составляют только от $\frac{1}{6}$ до $\frac{1}{10}$ тех значений, которые были вычислены Герцогом из эмпирического соотношения Эхольма. Если даже учесть малую надежность этого метода и зависимость величины частиц от условий нитрации, то все же достаточное совпадение различных опытов, проведенных независимо друг от друга, является очень характерным.

г) Денитрация нитроцеллюлозы

Денитрация нитроцеллюлозы) т. е. отщепление нитрогрупп из нитрованной целлюлозы) одинаково важна как для технических процессов, так и для научного исследования нитроцеллюлозы. Так как нитроцеллюлозы являются очень огнеопасными веществами, то получаемый из них искусственный шелк должен быть денитрован перед переработкой в ткань. Это обстоятельство и объясняет техническое значение этого процесса. В научном отношении изучение процессов денитрации представляет интерес для выяснения вопроса о том, происходят ли при нитрации, кроме замещения гидроксильных групп, также и другие изменения молекулы целлюлозы. Для этого надо, прежде всего, разрешить вопрос о том, идентичен ли денитрованный продукт с исходной целлюлозой или нет.

Для гладкого отщепления нитрогрупп можно применять далеко не все вещества, действующие омыляюще. Так, напр., водные растворы щелочных и щелочноземельных металлов являются совершенно не применимыми, так как при действии их происходит значительное разложение нитроцеллюлозы, при чем на ряду с нитритом,² аммиаком³ и азотом⁴ образуются и низшие кислоты, как например: угольная, щавелевая,⁵ оксипировиноградная,⁶ вещества альдегидного характера⁷ и т. д. Таким образом, при этом процессе образуются, с одной стороны, продукты восстановления азотной кислоты (нитрит, аммиак и азот), а с другой — продукты окисления углеводов (низшие кислоты, щавелевая к-та и т. д.). При действии водных растворов щелочей целлюлоза безусловно значительно окисляется за счет кислорода нитрогруппы.

Более благоприятно протекает омыление, согласно Лунге и Вейнтраубу,⁸ при действии спиртового раствора этилата натрия. Повидимому, в этом случае имеет место под влиянием этилата натрия каталитическая денитрация,⁹ однако этот факт необходимо проверить.

Значительно лучше происходит отщепление нитрогрупп при действии кислот, так, например, при действии концентрированной серной или разбавленной азотной кислоты ($d = 1,32$).¹⁰ Это действие является повидимому предельным случаем установленного Берлем и Клайе (см. стр. 240) частичного отщепления нитрогрупп при действии нитрующей смеси, содержащей воду.

¹ Fick, Pogg. 94, 51 (1855); Stok, см. у Freundlich'a, Kapillarchemie, 471 (1922).

² O. Silberrad и R. Farmer, Soc. 89, 1759 (1906); ср. также T. Carlson, B. 40, 4192 (1907).

³ E. Hadow, J. 626 (1854); L. Vignon, Bl. [3] 29, 509 (1903); Häussermann, Ch. Z. 29, 421 (1905).

⁴ См. предыдущую своску.

⁵ См. по этому вопросу более старую литературу у Will'a, B. 24, 400 (1891).

⁶ W. Will, B. 24, 400 (1891); см. также E. Berl и Smith, J. Ind. 27, 537 (1908).

⁷ C. Häussermann, B. 36, 3956 (1903).

⁸ G. Lunge и E. Weintraub, Z. Angw. 12, 473 (1899).

⁹ См. K. Hess, глава об омылении в книге Houben-Weyl, Лейпциг, 3 изд., т. 2, стр. 640 (1925).

¹⁰ H. Chardonnet, D.R.P. 46 125, 56 655 (1890); Sävern, стр. 3 и 14.

что объяснялось ими сдвигом равновесного состояния. Хейсерман¹ указывает на тот факт, что при кислотном омылении нитроцеллюлоз, наряду с отщеплением нитрогрупп, разрушается и сама целлюлоза, так что в омыляющей жидкости образуется большее количество восстанавливающих продуктов.

Для омыления нитроцеллюлозы значительно большее применение получили те реакции, при которых на ряду с гидролизующим действием имеет место и восстановление нитрогрупп. Значение восстанавливающего действия является само собой понятным, если учесть вышеописанное окислительное действие нитрогрупп на радикал целлюлозы. Это действие уничтожается в присутствии соответствующих восстанавливающих реагентов. В качестве омыляющих веществ, обладающих восстановительным действием, применяются преимущественно соли закиси железа (хлористое железо,² уксуснокислое железо,³ сернокислое железо),⁴ а также соли закиси меди⁵ и щелочные растворы закиси олова.⁴ При действии этих реагентов целлюлоза регенерируется с сохранением вида волокон, с значительной потерей в весе, нитрогруппы же восстанавливаются до аммиака.

Еще более важным является омыление нитроцеллюлозы сульфгидратами щелочей и сернистым аммонием.⁶ Для этой операции применяют водные или, лучше, спиртовые растворы, при чем получают практически полностью⁷ целлюлозу из нитроцеллюлозы; выход целлюлозы достигает 95% от теории.

Вернемся теперь к вопросу о том, является ли полученная после отщепления нитрогрупп целлюлоза идентичной с исходной целлюлозой. Само собой понятно, что это зависит от условий нитрации целлюлозы. Так как целлюлоза гидролизуется при действии концентрированных кислот, то мы можем рассматривать в данном случае только ту нитроцеллюлозу, которая получается при очень мягких условиях, т. е. прежде всего при низкой температуре. Химики, занимавшиеся научным исследованием нитроцеллюлозы, исследовали в большинстве случаев и продукты ее денитрации и пришли к выводу, что они содержат гидро-, гидрат- или оксидцеллюлозу.⁸ Это подтверждается рядом характерных реакций, как, например, восстановительной способностью по отношению к щелочным растворам меди, окрашиванием анилиновыми красителями и иодом, растворимостью в концентрированных щелочах. Продукты, полученные путем омыления нитроцеллюлоз, можно рассматривать как целлюлозу, к которой, однако, приложимы замечания, сделанные ниже — в главе о гидратцеллюлозе. Для окончательного разрешения этого вопроса необходимо определять поляриметрические свойства в медноаммиачных растворах.⁹

За химическую идентичность продуктов денитрации целлюлозы с исходной целлюлозой говорят также и исследования в поляризационном микроскопе¹⁰ по Амбронну, при чем целлюлоза, полученная после денитрации сернистым аммонием, обладает теми же оптическими свойствами, что и исходная целлюлоза хлопка или рами. За идентичность этих веществ говорят также и рентгенограммы осторожно денитрованной целлюлозы (хлопковой

¹ C. Häussermann, Ch. Z. 29, 421 (1905).

² A. Béchamp, J. стр. 550 (1853); стр. 687 (1855); Chardonnet, D.R.P. 56 655; Sävern, стр. 2, 20, 22.

³ A. Béchamp, J. стр. 687 (1855).

⁴ J. Eder, B. 13, 175 (1880).

⁵ Richter, D.R.P. 125 392, 139 442, 139 899.

⁶ E. Hadow, J. стр. 626 (1854); Chardonnet, D. R. P. 56 655; Sävern, стр. 2, 20, 22; см. также C. Häussermann, Ch. Z. 29, 421 (1905); B. Rassow и E. Dörr, J. pr. 108, 163 (1924).

⁷ Препараты содержат всегда около 1% азота, см. примеч. 3, стр. 253.

⁸ Ср. работы E. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 537 (1906); E. Berl и R. Kläye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen, Bunsche и Wolfenstein, B. 32, 2502 (1899); H. Ost, Z. Angw. 19, 999 (1906); L. Vignon, Bl. [3] 25, 131 (1901).

⁹ Первое, еще несовершенное, определение принадлежит Levallois'у, который впервые определил удельное вращение в швейцарском растворе. Автор приходит к заключению, что денитрованная целлюлоза идентична с целлюлозой волокна.

¹⁰ H. Ambronn, Koll. Z. 13, 200 (1913).

и рами), которые, согласно сообщению Герцога,¹ идентичны с рентгенограммами натурального волокна.

д) Методика работы

Нитрование целлюлозы

Так как детальные материалы о получении высоконитрованных целлюлоз доступны не всем, то я привожу некоторые указания о получении продукта, который в основном является тринитроцеллюлозой. В этих указаниях рассмотрены все те факторы, которые, согласно данным, приведенным на стр. 233 и след., надо учесть при получении возможно более нитрованного продукта.

Нитроцеллюлоза из фильтровальной бумаги. Нитрующая смесь состоит из 71,03% H_2SO_4 , 28,11% HNO_3 , 0,86% H_2O . Отношение целлюлозы к кислоте составляло 1:100, фильтровальная бумага предварительно подсушивалась до содержания воды в 1% и меньше. Температура нитрации составляла 25°, время нитрации $\frac{3}{4}$ часа. По окончании реакции избыток кислоты отжимался, и пронитрованный продукт по частям вносился при охлаждении и помешивании, в ледяную уксусную кислоту. Ледяная уксусная кислота отсасывалась, продукт переносился в 50% уксусную кислоту и тщательно промывался, при сильном взмучивании, затем кипятился 1 час с 50% уксусной кислотой, промывался сначала горячей 50% уксусной кислотой, затем, в заключение, водой до исчезновения кислой реакции. Полученная нитроцеллюлоза сушилась в течение 1 часа при 70°, протиралась через медное сито, сушилась 2 часа при 95—100° и затем анализировалась. Для анализа брался просеянный тонкий порошок. В виду гигроскопичности анализируемый препарат должен быть перед взвешиванием по возможности защищен от действия влажности воздуха. Для того, чтобы удалить последние следы влаги, является целесообразным сушить нитроцеллюлозу в высоком вакууме (1—2 мм) над P_2O_5 при 100° до постоянного веса.

Определение азота в пироксилине можно, кроме обычных методов,² достаточно хорошо проводить и по Дюма. Для этого просеянную пробу, взятую для анализа, смешивают с достаточным количеством окиси меди (чтобы в трубке имелся слой, длиной в 10—15 см) и медленно нагревают. Нитроцеллюлоза, полученная по вышеприведенному рецепту, дала следующие результаты:

0,1078 г вещества:	13,2 см ³ N ₂ (15°, 738 мм) ³	= 13,94% N
0,1348 " "	16,1 см ³ N ₂ (13°, 750 ")	= 13,95% N
0,1199 " "	14,2 см ³ N ₂ (13°, 750 ")	= 13,82% N

Этот продукт показывает еще, в большинстве случаев, слабую реакцию на серную кислоту (определено путем выпаривания с концентрированной азотной кислотой). Для того, чтобы получить продукт, не содержащий серной кислоты, необходимо подвергнуть просеянный материал повторной обработке 50% уксусной кислотой. После такой обработки он совершенно не содержит серной кислоты, но одновременно уменьшается и содержание в нем азота [0,1417 г вещества: 16,5 см³ N₂ (14°, 753 мм) = 13,59% N].

Нитроцеллюлоза из линтера. Если исходить для получения нитроцеллюлозы из волокна, то не рекомендуется применять гигроскопическую вату, так как она в большинстве случаев перебелена и поэтому волокна обладают меньшей крепостью. Поэтому целесообразней применять линтер, который предварительно обрабатывают на водяной бане 1% раствором едкого натра до тех пор, пока раствор едкого натра не останется бесцветным (что указывает на удаление жиров и других примесей), затем основательно промывают

¹ R. Herzog, J. Physic. Ch. 30, 466 (1926).

² G. Lange-E. Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 3, 6 изд., стр. 120 и след. (1911).

³ Определялся над 33% KOH.

с целью возможно более полной этерификации устраняют выделение воды при реакции прибавкой ангидрида азотной кислоты (см. стр. 244). При этом способе ацелирования можно, без особых трудностей, ввести в молекулу целлюлозы, согласно теории, три ацетильных группы; благодаря этому обстоятельству литература об ацетилцеллюлозе оказалась незасоренной бесплодными рассуждениями о составе и молекулярном весе и о числе вступивших кислотных групп, что в значительной степени имело место в случае работ о нитроцеллюлозе и сделало их запутанными.

С другой стороны можно получить менее ацелированные продукты преимущественно путем частичного омыления триацетата смесью уксусной и серной кислот и воды, реакция, которая напоминает частичную денитрацию нитроцеллюлозы смесью азотной и серной кислот и воды.

Также и для ацетилцеллюлозы является характерным, независимость протекания реакции и конечного состояния от формы волокна и большая зависимость величины частиц в растворах от их концентрации. Ацетаты целлюлозы имеют особое значение для химии целлюлозы (см. главу о строении целлюлозы), так как на них были исследованы важные вопросы о строении целлюлозы.

Триацетилцеллюлоза

а) Способы получения

Целлюлоза не ацелируется или ацелируется только с трудом при действии уксусной кислоты или ее ангидрида. Кросс Бивен и Тракер¹ получили при кипячении целлюлозы с уксусной кислотой² продукт, содержащий 3—4% уксусной кислоты, однако мне кажется сомнительным, действительно ли это был продукт ацелирования целлюлозы.

Шютценбергер³ получил при нагревании целлюлозы с избытком уксусного ангидрида в запаянной трубке до 180° продукты, которые в настоящее время можно причислить, на основании описанных свойств, к триацетилцеллюлозе. Более надежно и изящно можно провести ацелирование в присутствии катализаторов, как серная к-та, сернокислые соли, хлористый цинк и т. д. Мы опишем вначале ацелирование в присутствии кислот.

Ацелирование ангидридом уксусной кислоты в присутствии кислот

С серной кислотой. Ацелирование целлюлозы ангидридом уксусной кислоты в присутствии серной кислоты происходит уже при низких температурах, например, при 30°, в течение нескольких дней, а в зависимости от препарата целлюлозы даже и в несколько часов. Скорость реакции зависит, с одной стороны, от свойств примененного препарата целлюлозы, а с другой стороны—от температуры и концентрации серной кислоты. Так как этерифицирующая смесь может⁴ сравнительно быстро превращать целлюлозу, по Гессу и Фризе,⁵ в гексаацетат ангидрида биозы (см. главу об ацетоллизе), то в том случае, когда хотят получить большой выход ацетилцеллюлозы и притом в таком состоянии, при котором целлюлоза почти не изменена, необходимо работать при возможно более мягких условиях (см. стр. 260 и 261).⁶ Долгое время являлось невыясненным, можно ли вообще ацелировать целлюлозу, не подвергая

¹ C. Cross, E. Bevan и J. Traquaier, Ch. Z. 29, 528 (1905).

² Повидимому, хлопковую.

³ P. Schützenberger, C. r. 66, 814 (1869); Cross-Bevan, стр. 35.

⁴ Franchimont, C. r. 92, 1053 (1881); Rec. 2, 242 (1883); B. 12, 1941 (1879); Rec. 18, 472 (1899).

⁵ K. Hess и H. Friese, A. 450, 40 (1926).

⁶ Практически применимые методы см. у H. Ost'a, Z. Angw. 32, 69 (1919).

ее предварительно, до известной степени, гидролизу;¹ ацетилцеллюлозу рассматривали, как это видно из различных патентных описаний, как производное продуктов гидролиза целлюлозы.² Однако, как будет показано ниже, этот взгляд является ошибочным, так как целлюлозу можно ацетилировать смесью серной кислоты и уксусного ангидрида без заметного гидролитического расщепления или ацетоллиза; если же при ацетилировании образуются продукты ацетоллиза, то их можно отделить от образовавшейся ацетилцеллюлозы.

Практически применимые способы получения ацетилцеллюлозы даны впервые в патентах Ледерера³ и Эльберфельдской ф-ки Фр. Байера и Ко.⁴ Наиболее мягкие условия обработки даны в патенте Эльберфельдской ф-ки, по которому реакция протекает при разбавлении ангидрида ледяной уксусной кислотой и при умеренной т-ре. По одному из патентов Баденской ф-ки ацетилирование протекает особенно легко при предварительном смачивании волокна.⁵

С увеличением ацетильных групп продукт реакции растворяется в реакционной смеси, при чем образуется вязкий гомогенный раствор, из которого осаждается, при вливании в воду, триацетат. При этих условиях волокнистая структура исчезает во время ацетилирования.

Сохранение волокнистой структуры при ацетилировании может быть достигнуто при работе в среде, в которой не растворяется образующаяся ацетилцеллюлоза. Для этой цели, по патенту Баденской фабрики,⁶ можно применять бензол, по патенту Ледерера⁷ — четыреххлористый углерод.

При этих условиях работы волокнистая структура при ацетилировании сохраняется, и процесс протекает не медленнее, чем при растворении ацетилцеллюлозы в реакционной смеси. Поэтому можно провести полную аналогию между процессами ацетилирования и нитрования. Ацетилирование представляет дальнейшие возможности для выяснения строения целлюлозы [см. стр. 262, 263, 268, 269 и в отделе о строении целлюлозы (V, 3, в)].

С другими кислотами. Другие кислоты, кроме серной, также ускоряют процесс ацетилирования. Однако многочисленные предложения о применении других кислот не имеют такого значения, как методы с серной кислотой. В таблице 33 собраны некоторые предложения по этому вопросу.

С солями. Имеются многочисленные предложения и по ацетилированию в присутствии солей. Прибавка солей играет, повидимому, в большинстве случаев ту же роль, как и прибавка более крепкой кислоты, присутствие которой при ацетилировании, так же как и при большинстве процессов этерификации целлюлозы, является необходимым. Этим объясняется, конечно, прибавка кислых сульфатов, как, например, бисульфата натрия.⁸ Ту же роль, часто играет, повидимому, и прибавка нейтральных солей. По патенту Кноля,⁹ автором которого является Кновенагель,¹⁰ могут применяться те соли, которые состоят из сильных кислот со слабыми основаниями. Подходящими солями являются сернокислая закись железа, сульфат закиси олова, медный купорос, хлористый цинк, хлористое олово, хлористая сурьма, хло-

¹ L. Lederer, D. R. P. 118 538 (1899); D. R. P. 120 713 (1900); см. также H. Ost, Z. Angw. 19, 993, 997 (1906); H. Ost и Katayama, Z. Angw. 25, 1468 (1912).

² H. Ost, Z. Angw. 32, 67, 89 и др. (1919).

³ L. Lederer, D. R. P. 163 316 (1901); H. Ost, Z. Angw. 32, 969 (1919).

⁴ D. R. P. 159 524 (1901); ср. H. Ost, Z. Angw. 32, 69 (1919).

⁵ D. R. P. 184 145 (1904); H. Ost, Z. Angw. 32, 76 (1919).

⁶ D. R. P. 184 201 (1904).

⁷ D. R. P. 185 151 (1905).

⁸ L. Lederer, F. P. 319 848; Knoll & Co., D. R. P. 203 178 (1906); D. R. P. Ann. K. 33 814; Kllessen, D. R. P. 222 450; см. также H. Ost, Z. Angw. 32, 70 (1919).

⁹ D. R. P. 203 178; см. также Henckel-Döppersmark, D. R. P., Ann. D., 19 374, IV Kl. 120 (1907).

¹⁰ E. Knoevenagel, Z. Angw. 27, 505 (1914); см. также C. Schwaibe, Z. Angw. 21, 2405 (1908); 23, 433 (1910).

ТАБЛИЦА 33

Различные вспомогательные кислоты, предложенные для применения при ацетилировании целлюлозы

Автор	Применяемая к-та	Литература
Кноль и К ⁰	Соляная к-та	Нем. патен. 201 233
Кноль и К ⁰	Азотная к-та	" " 201 233
Кноль и К ⁰	Хлоруксусные к-ты	" " 203 642
Агфа	" " "	" " 198 482
Ландеберг	Фосфорная к-та	Фр. " 316 500
Б. А. С. Ф.	" " "	Нем. " 184 145
Майльс	Ангидрид уксусн. к-ты заменяется ледян. уксусн. к-той и фосфорным ангидридом	Ам. " 733 729
Литль, Валькер и Морк	Фенол-или нафтолсульфоокислоты	Ам. " 709 922
Б. А. С. Ф.	Органические сульфокислоты	Нем. " 184 145
Кноль и К ⁰	Бензолсульфиновая к-та	" " 180 666; 180 667
Анонимное О-во	Сульфоуксусная к-та	Фр. " 385 180

ристый кальций, соли аммония и т. д. Согласно исследованиям Меервейна,¹ большинство этих солей образует сильные комплексные кислоты, например, состава $(ZnCl_2 \cdot OCOCH_3)_n$, которые обладают такой же степенью диссоциации, как и сильные минеральные кислоты, так что влияние нейтральных солей на процесс этерификации целлюлозы не должно являться неожиданным. Подтверждением того факта, что подобные нейтральные соли в присутствии уксусной кислоты действуют как сильные минеральные кислоты, является описанное Остом² сильное гидролизующее и ацетализующее действие этих солей, как, например, хлористого цинка; поэтому при работе с хлористым цинком опасность частичного ацетолиза является не меньшей, чем при работе с серной кислотой.

Особенное значение для получения ацетатов целлюлозы имеет хлористый цинк, который часто применяется, по методу Оста,³ при научных работах. При этом способе работы волокнистая структура исчезает; в большинстве случаев к концу реакции (которая протекает при 25—30° в течение 8—10 дней) наступает постепенно увеличивающееся набухание, вплоть до образования вязкой массы (подробности см. стр. 272). Поэтому большое преимущество имеет способ Анонимного химического общества (Société Anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques),⁴ по которому прибавляют не очень большое количество хлористого цинка, предварительно растворяемого в ледяной уксусной кислоте для лучшего распределения.

Ацетилирование ацетилхлоридом

До того, как метод ацетилирования уксусным ангидридом и кислотами стал общепринятым, ацетилирование производилось при помощи ацетилхлорида. В настоящее время для технических целей этот метод полностью отброшен, но он получил большое значение для научных исследований (см. стр. 260). В таблице 34 приведены вкратце известные методы работы.

При этих методах работы, за исключением метода Воля, опасность гидролиза, протекающего на ряду с ацетилированием, является особенно большой, и в большинстве случаев, повидимому, неустранимой. Это обстоя-

¹ H. Meerwein, Z. Angw. 39, 1191 (1926); A. 453, 16 (1927); 455, 250 (1927).

² H. Ost, Z. Angw. 19, 997 (1906); ср. Tanret, C. r. 120, 194 (1895).

³ H. Ost, Z. Angw. 19, 999 (1906); Z. Angw. 32, 68 (1919); см. также Cross-Bevan и Briggs, Soc. Dy. 23, 250 (1907); Law, Ch. Z. 32, 365 (1908).

⁴ F. P. 385 179, реф. Becker, Die Kunstseide, стр. 318 (1912); ср. P. Karrer, стр. 176.

ТАБЛИЦА 34

Сводка методов ацетилирования при помощи ацетилхлорида

Автор	Прибавки к ацетилхлориду	Литература
Кросс и Бивен	Ацетаты натрия, цинка или магния; ацетилхлорид разбавляется хлороформом или уксусным эфиром	Нем. патент 85 239 (1895); 86 368 (1896)
Хенкель-Довнерс-марк	Ацетат магния; ацетилхлорид разбавляется нитробензолом	Нем. патент 105 347 (1898); 112 817 (1900)
Воль	Пиридин, хинолин и т. д.; ацетилхлорид разбавляется нитробензолом.	Нем. патент 139 669 (1899); С. 1, 285 (1903); 744 (1903); Z. Angw. 16.
Гесс и Вельтцен	Без прибавок ¹	А. 435. 44 (1923); см. также В. 54. 2867 (1921)

тельство и является причиной того, что этот метод непригоден для получения технически применимых продуктов. При других методах работы,² по которым получают продукты, растворимые в спирту, можно с уверенностью сказать, что образуются значительные количества продуктов гидролиза или ацетоллиза. Для того, чтобы получить химически чистый ацетат целлюлозы, продукты ацетоллиза должны быть удалены путем растворения и осаждения (см. стр. 273).

На применении ацетилхлорида основаны, в конечном счете, также и методы Балстона и Бриггса,³ по которым целлюлоза обрабатывается смесью ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида с хлорокисью фосфора или пятихлористым фосфором, и способы Скраупа⁴ или Кноля и К⁰,⁵ по которым к реакционной смеси прибавляется хлористый водород.⁶

Ацетилирование уксусным ангидридом в присутствии других добавок

В последнее время предложен метод ацетилирования, который основывается на последовательной прибавке небольших количеств сернистой кислоты и хлора к смеси целлюлозы с ледяной уксусной кислотой в уксусном ангидриде. Этот метод Барнета⁷ ведет к сравнительно быстрому и легкому образованию ацетилцеллюлозы даже в тех случаях, когда применяемый препарат целлюлозы по другим методам реагирует с трудом или не полностью. Однако, при работе по этому методу, который, согласно взглядам авторов, основывается на образовании сульфурилхлорида (SO₂Cl₂), действующего как катализатор, образование продуктов гидролиза не исключено. По нашим данным эти продукты образуются особенно легко при работе по методу Барнета. Меньшее значение для получения ацетатов целлюлозы имеет предложение Кросса и Бивена⁸ об обработке уксусным ангидридом в присутствии иода при 120—130°.

¹ Повидимому сюда же относится и метод, данный Плаусоном в 1922 году (D. R. P. 200 160): действие газообразной смеси ангидрида уксусной кислоты и соляной кислоты на целлюлозу, измельченную на коллоидной мельнице. О том, насколько этот метод может быть проведен в действительности, мне не известно.

² Z. Sthamer, A. P. 692 497; F. P. 308 506; L. Lederer, D. R. P. 163 316 (1901).

³ E. P. 10 243 (1903).

⁴ H. Skraup, M. 26, 1467 (1905).

⁵ D. R. P. 201 233; Z. Angw. 21, 2233 (1908).

⁶ Sp. A. Colson, Bl. [3] 17, 58 (1897); A. Ch. [7] 12, 255 (1897).

⁷ W. Barnett, J. Ind. 40, 8 (1921).

⁸ Cross и Bevan, стр. 36/37.

б) Свойства триацетилцеллюлозы

Триацетилцеллюлоза, полученная по вышеописанным методам, обладает настолько различными свойствами в зависимости от деталей способов получения и выделения, что вначале является вообще затруднительным установить какой-либо порядок в этом разнообразии. Разнообразие свойств получаемого продукта для триацетилцеллюлозы еще больше, чем в случае тринитроцеллюлозы, так как число способов, предложенных для получения тринитрата, все же меньше, и в тринитрате в большей или в меньшей степени сохраняется волокнистая структура. При изучении свойств триацетата необходимо разрешить вопрос о том, является ли триацетат, полученный при сохранении волокнистой структуры, в присутствии бензола или четыреххлористого углерода, химически идентичным с ацетатами, выделяемыми в виде студней из их растворов в реакционной смеси, или с продуктами, получаемыми в виде рыхлого, легко растворимого порошка при действии ацетилхлорида.

Если сравнить физические свойства подобных препаратов, как, например, растворимость, вязкость в индифферентных органических растворителях, их способность к образованию фильм (свойство, которое считается в технических кругах характерным и применяется для оценки), то можно прийти к заключению, что все эти препараты являются химически различными веществами. Так, например, Ост¹ в отношении этих продуктов считает, что легко растворимые ацетаты, характеризующиеся меньшей вязкостью растворов и худшей способностью образования фильм, обладают меньшей молекулой, чем те препараты, которые дают высоковязкие растворы с хорошей способностью образования фильм. Этот взгляд находился в тесной связи с точкой зрения на соотношение между целлюлозой волокна и целлюлозными препаратами, которые называют гидроцеллюлозой, и подтверждался тем фактом, что ацетаты с меньшей молекулой при омылении превращались в продукты, которые приближались по своим свойствам к гидроцеллюлозе. Если даже этот факт перехода в так называемые „гидроцеллюлозы“ и соответствует действительности, то точка зрения Оста и его учеников (имеющая до сих пор еще большое распространение) о соотношении различных ацетатов целлюлозы является в настоящее время неправильной. Новые работы привели к выводу, что ацетаты целлюлозы, несмотря на различные физические свойства (растворимость или набухаемость, вязкость растворов, способность к образованию фильм), могут быть химически идентичными.

Различие свойств продуктов ацетилирования целлюлозы можно объяснить также и тем, что при ацетализе, который, согласно вышеуказанному (см. стр. 255 и 256), легко может протекать на ряду с ацетилированием, образуются различные количества ацетилированных сахаристых или сахароподобных веществ, которые примешаны к целлюлозе и могут, естественно, обуславливать различные внешние свойства препарата. Так как продукты ацетализа можно отделить путем соответствующего фракционирования, то мы ограничимся рассмотрением тех препаратов, у которых можно установить различие физических свойств, несмотря на отсутствие продуктов ацетализа.

Доказательством того положения, что ацетилцеллюлозы, обладающие различными физическими свойствами, могут быть химически идентичными, являются поляриметрические исследования ацетатов в органических растворителях (хлороформ, тетрагидроэтан и раствор пиридина-ацетона [4:1]), криоскопические определения в ледяной уксусной кислоте и поляриметрические свойства продуктов омыления в медноаммиачном растворе. В таблице 35 приведены свойства: 1) препарата, полученного путем ацетилирования в бензольном растворе при сохранении волокнистой структуры (из волокна рами), 2) препарата, полученного по Осту, с хлористым цинком, который сначала выделен в виде набухшей массы, а затем в виде аморфного мелкого

¹ Н. Ost, A. 398, 323 (1913); Klein, Koll. Z. 41, 372 (1927).

порошка, 3) препарата, полученного действием ацетилхлорида на хлопок (так называемая ацетилцеллюлоза А) и последующей очисткой путем фракционированного осаждения.

ТАБЛИЦА 35

Свойства трацетилцеллюлоз, полученных по различным способам

Способ получения	% CH_3COOH (выч. 62,51%)	$[\alpha]_D$ в хлоро- форме	$[\alpha]_D$ в пириди- не-ацетоне (4 : 1)	продукта омы- ления (CH_3OH , NaOH) в медно- ам. растворе 1 ^г (в 5 см трубке)	Молек. вес (в лед. укс. к-те) 0,1—0,5% рас- твора	Вязкость (в хло- роформе) 2% раствора	Способность фильмообразо- вания
1. С сохранением во- локнистой структу- ры (в бензоле) ²	62,51 ⁷	-22,05 ^{от}	-29,61 ^{от}	-3,43 ^{от}	~280 ⁷	Вязкий	Высокая и остающаяся эла- стичность
2. В присутствии ZnCl_2 ³	62,61 ³	-22,62 ^{от}	-28,32 ^{от}	-3,40 ^{от}	~272 ⁴	Вязкий	Как и в 1
3. С ацетилхлоридом ¹	62,22 ⁷	-19,5 ^{от}	-28,38 ^{от}	-3,34 ^{от}	~280 ⁶	Невязкий	Получаются только ломкие фильмы

На основании приведенных данных можно заключить, прежде всего, что вязкость растворов или способность фильмообразования не дают возможности сделать заключения о химическом различии целлюлозы. Все три приведенные образца целлюлозы являются, на основании их физических констант (удельное вращение и молекулярный вес), химически идентичными, несмотря на то, что они значительно отличаются как по вязкости растворов, так и по способности фильмообразования. Различие в вязкости объясняется, таким образом, не химическими причинами. Какими причинами мы можем объяснить эти своеобразные различия—не выяснено до настоящего времени. Можно принять, что эти препараты дают растворы с различной величиной частиц (мицелл) и форма и величина этих мицелл в известных пределах сохраняются при растворении и осаждении из раствора.

Существование известного нижнего предела для устойчивости мицелл ацетилцеллюлозы подтверждается также еще и тем фактом, что, например, при концентрациях растворов в ледяной уксусной кислоте в 0,1—0,5% мицеллы расщепляются до молекул. Поэтому необходимо предвидеть изменение величины мицел ацетилцеллюлозы с изменением концентрации раствори-

¹ Для растворения брались всегда 10 мг-мол. гидроокиси меди и 4 мг-мол. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. При сравнениях этих данных с удельными вращениями, найденными ранее Гессом и сотрудниками [A. 435, 137—138 (1923) и Z. Angw. 37, 998 (1924)], необходимо учитывать влияние т-ры на значения удельных вращений [см. A. 444, 323 (1925) и E. Messmer, Ph. Ch. 126, 410 (1927)]. Кроме того необходимо учесть, что точное суждение о препаратах целлюлозы на основании определения удельных вращений продуктов омыления возможно только тогда, когда углевод, являющийся основной составной частью ацетатов целлюлозы, определяется целиком. Этого, однако, не наблюдается полностью в том случае, когда ацетат частично химически разрушен, т. е. когда к ацетату примешаны сахароподобные продукты разрушения, которые остаются частично в щелочи, применяемой для омыления, в результате чего выделенный углевод очищается и не вполне соответствует углеводу, находившемуся в ацетилированном продукте. Исходя из этих соображений, ориентировочную таблицу, приведенную в Z. Angw. 37, 998 (1924), нельзя применять для сравнения препаратов.

² По способу, описанному в D. R. P. 184 201; см. также стр. 271.

³ H. Ost, Z. Angw. 19, 999 (1906); см. в особенности K. Hess и G. Schultze A. 455, 91/92 (1927).

⁴ K. Hess и G. Schultze, A. 448, 115/116 (1926).

⁵ K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 62 (1923). Об очистке ацетилцеллюлозы А. см. K. Hess и G. Schultze, A. 455, 97 (1927).

⁶ K. Hess и H. Friese, A. 450, 43 (1926).

⁷ K. Hess и G. Schultze, A. 455, 94/98 (1927).

теля. Для разрешения всех этих вопросов необходимо прибегнуть к коллоидно-химическим методам исследования.

Химическая идентичность ацетилцеллюлоз, полученных в присутствии избытка безводной минеральной кислоты, например, газообразной HCl (препарат 3 таблицы 35) с продуктами, полученными при сохранении волокнистой структуры, дает возможность более детально выяснить состав тех препаратов целлюлозы, которые называют гидроцеллюлозами. Продукты, получаемые при омылении подобных ацетилцеллюлоз, имеют целый ряд типичных и для гидроцеллюлозы свойств, так, например, растворимы в 8% NaOH . Так как мы, на основании тщательных исследований, рассматриваем в настоящее время целлюлозу, растворимую в щелочах, как химически вполне идентичную с целлюлозой, обладающей только ограниченным набуханием в едком натре, то необходимо отметить и ацетилцеллюлозы, неоднократно полученные из так называемых гидроцеллюлоз.¹ Сюда же относятся и продукты ацетилирования так называемых оксидцеллюлоз,² которые принципиально не отличаются от гидроцеллюлоз.

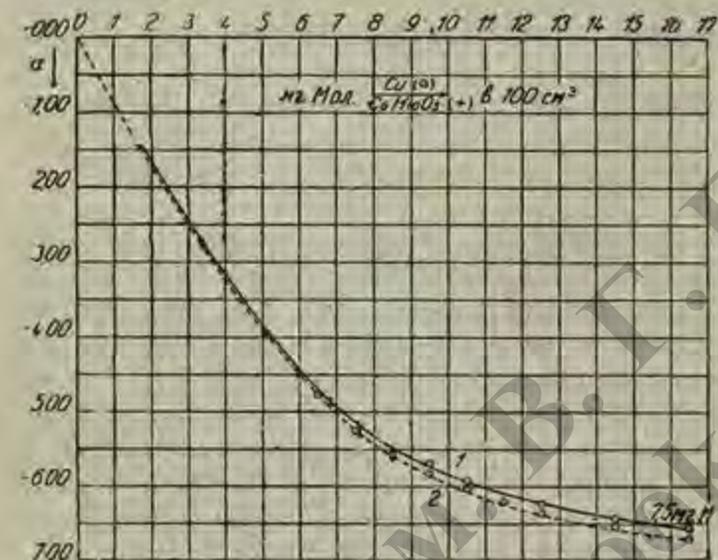


Рис. 48. Кривая удельных вращений целлюлозы (регенерированной из триацетилцеллюлозы) в медноаммиачном растворе. Отмеченные на пунктирной кривой + и \odot являются наблюдаемыми удельными вращениями этой целлюлозы. Для сравнения на кривой 1 даны измеренные при тех же условиях удельные вращения целлюлозы хлопка (лигнера), из которой получена триацетилцеллюлоза; кроме того, кривая 2 (пунктирная) представляет среднее значение удельных вращений целлюлозы, полученной из кристаллического диацетата.

вращение в медноаммиачном растворе $\alpha_{435,78} = -3,40^\circ$ до $-3,45^\circ$. Для дальнейшего сравнения омыленной ацетилцеллюлозы с целлюлозой природного волокна определялись кривые удельного вращения по способу, приведенному на стр. 192. Как видно из рис. 48, эти кривые, в пределах ошибки опыта, совпадают. Отсюда мы можем, с большей долей вероятности, вывести заключение, что целлюлоза, входящая в состав ацетилцеллюлозы, химически идентична с природной целлюлозой волокна.

В соответствии со всем вышесказанным, процесс образования ацетилцеллюлозы необходимо рассматривать в химическом отношении, как простое ацетилирование, не сопровождаемое какими-либо побочными реакциями,

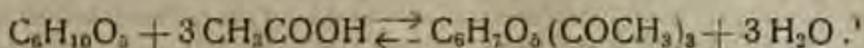
¹ A. Girard, A. Ch. [5] 24, 360 (1881); L. Lederer, D.R.P. 163 316 (1901); H. Ost, Z. Angw. 32, 77 (1919).

² A. Franchimont, Rec. 2, 241 (1883); L. Vignon и F. Gerin, Bl. [3] 25, 139 (1901); см. также главу об оксидцеллюлозе.

Самой собой понятно, что такое сопоставление ацетилцеллюлоз, полученных подобным путем, возможно только для препаратов, которые не содержат или содержат только незначительные количества продуктов гидролиза, что в настоящее время нельзя сказать о препаратах, описанных в более старых работах.

Исходя из практического совпадения удельных вращений продуктов омыления ацетатов в медноаммиачном растворе, приведенных в таблице 35, надо принять, что и углеводы, образующие ацетаты, химически идентичны. Сравнение удельных вращений этих углеводов с удельным вращением неизменной целлюлозы волокна (в медноаммиачном растворе) может дать заключение об отношении этих веществ к целлюлозе. Природная целлюлоза, например, хлопковая, имеет при тех же условиях удельное

вроде деполимеризации. При омылении отщепляются ацетильные группы, и регенерируется целлюлоза:



Если при осторожной этерификации происходит исчезновение волокнистой структуры, то это не вызывается, как раньше думало большинство исследователей,² химическим разрушением. Различие свойства ацетатов целлюлозы объясняется, повидимому, различной величиной и формой частиц, в том смысле, как это изложено на стр. 259.

в) Способность триацетилцеллюлозы к кристаллизации

Возможность получения триацетилцеллюлозы в виде хорошо образованных кристаллов³ имеет особое значение для химии целлюлозы. Кристаллизация триацетилцеллюлозы отличается от кристаллизации ацетатов простых сахаристых веществ тем, что она протекает с значительно меньшей скоростью. Кристаллы обладают способностью типичного набухания. Кристаллизация происходит при медленном концентрировании 1—2% растворов в тетрахлорэтано триацетилцеллюлозы, осторожно полученной при помощи хлористого цинка, хорошо промытой и оставленной стоять в сосуде,⁴ защищенном от действия влажности, воздуха и света. Концентрирование раствора может быть достигнуто пропусканием тока сухого воздуха с соответствующей скоростью и при соответствующей температуре.

При этом процессе вначале происходит выделение небольшого количества очень мелкого осадка, который частично оседает на дно, частично остается в растворе в виде суспензии. Осадок состоит из примесей, которые повидимому аналогичны примесям, изолированным Михелем и Рейхом⁵ из целлюлозного волокна. На рис. 49 таблицы III дан фотографический снимок подобного осадка, который был взмучен в стакане при помощи стеклянной палочки (см. черточки) для лучшей видимости. В соответствующий момент раствор отфильтровывается от этого осадка.

Совершенно чистый, прозрачный фильтрат дает при продолжающемся концентрировании при 20—23° в течение 2—3 месяцев первые кристаллические выделения, которые при дальнейшем концентрировании увеличиваются, пока в конце концов (в общей сложности через 1 год) практически вся ацетилцеллюлоза не осядет на дне сосуда в виде массы, обладающей уже во многих местах двойным лучепреломлением, хорошо наблюдаемым в поляризационном микроскопе. Часто в осевших массах можно отметить уже отдельные, повидимому, сформировавшиеся кристаллы (см. рис. 50—52).⁶ После сливания маточного раствора, окрашенного, в большинстве случаев, в желтоватый цвет, осадок снова растворяется в тетрахлорэтано. Характерно, что эти препараты растворяются уже значительно труднее, чем исходные аморфные или псевдоаморфные продукты. Однако и эти продукты растворяются полностью в тетрахлорэтано при взбалтывании на машине со стеклянными бусами. Таким образом мы имеем в данном случае дело не с препаратом, более трудно растворимым в физико-химическом смысле (см. стр. 210), но только с состоянием, при котором растворение происходит медленнее. Из

¹ Рассуждая часто формально; в действительности же этерификация происходит в результате действия уксусного ангидрида.

² H. Ost, Z. Angw. 19, 994 (1906); C. Schwalbe, Z. Angw. 24, 1257 (1911); Klein, Koll. Z. 41, 374 (1927).

³ K. Hess, Z. Angw. 37, 999 и след. (1924); N. 13, 1003 (1925); Koll. B. Ambronn-Festschrift 93 (1926).

⁴ Наиболее пригоден стеклянный колпак с пришлифованной пластинкой.

⁵ F. Michael и W. Reich, A. 450, 59 (1926).

⁶ Снимки в поляризованном свете.

этих растворов при повторной медленной кристаллизации подобным же образом выделяются более правильные кристаллы (см. рис. 53,¹ 54,¹ 55²).

В дальнейшем удалось получить эти кристаллы и при первом концентрировании. Эти хорошо выраженные кристаллы триацетилцеллюлозы изображены на рис. 56.³ Детальных кристаллографических определений еще не имеется, но они принадлежат, повидимому, к ромбической системе.

Устойчивость кристаллов зависит от количества удержанного растворителя. Непосредственно после удаления маточного раствора кристаллы содержат еще хлор. При стоянии на воздухе они постепенно выветриваются, выделяя удерживаемый тетрахлорэтан. Образующиеся массы, с виду аморфные, приобретают постепенно форму кристаллических иголок, которые отчетливо заметны при рассмотрении в поляризованном микроскопе (рис. 57). На рис. 58 изображен этот же препарат через несколько недель.

Кроме кристаллов ромбической системы, при кристаллизации триацетилцеллюлозы были замечены также и длинные игольчатые кристаллические агрегаты (рис. 59 и 60). Было установлено, что и эти кристаллы могут превращаться в ромбическую форму. На рис. 61 дан один из игольчатых агрегатов, находящийся в состоянии превращения (наблюдение производилось в маточном растворе). На рис. 62 дан конечный результат превращения; ромбы расположены приблизительно по направлению продольной оси первоначальных игл. Таким образом иглы являются метастабильной кристаллической формой.

Особый интерес представляет тот факт, что макрокристаллическая форма триацетилцеллюлозы химически идентична с аморфными или псевдоаморфными формами. Это доказывается тем фактом, что при растворении кристалла, например, в хлороформе и при последующем его осаждении эфиром получают препараты, которые ничем не отличаются от непосредственно полученных аморфных препаратов.

Исходя из факта химической идентичности всех триацетилцеллюлоз и продуктов их омыления, имеется возможность составить себе представление о внутреннем строении этих эфиров, систематизируя весь имеющийся беспорядочный опытный материал. Это представление согласуется с данными, вытекающими из рассмотрения рентгенограмм ацетилцеллюлозы и продуктов ее омыления. По Герцогу,⁴ ацетилцеллюлоза, полученная с сохранением волокнистой структуры, дает хорошо выраженную рентгенограмму, на основании которой можно заключить о кристаллическом строении. Рентгенограмма продуктов омыления идентична с рентгенограммой исходного природного волокна.⁵ Также и из этих наблюдений можно заключить, что при ацетилировании целлюлозы никаких химических изменений целлюлозы, кроме замещения гидроксильных групп, не происходит. То, что ацетат целлюлозы, полученный с сохранением волокнистой структуры, обладает после растворения в индифферентном растворителе (хлороформе) тем же удельным вращением, что и ацетилцеллюлоза, полученная без сохранения волокнистой структуры, говорит также об идентичности обоих продуктов, так как едва ли можно предполагать, что при растворении ацетата в хлороформе происходит химическое изменение молекулы. Так как этот вывод согласуется и с фактом наличия одинаковых удельных вращений продуктов омыления всех ацетилцеллюлоз в медно-аммиачном растворе, то мы можем рассматривать результаты рентгеноскопических исследований, как подтверждение новых взглядов на строение ацетатов целлюлозы.

¹ Снимок в поляризованном свете.

² Снимок в обыкновенном свете (то же, что и на рис. 54).

³ Снимок в поляризованном свете.

⁴ R. Herzog, J. Physic. Ch. 30, 466 (1926).

⁵ Более точных данных, подтверждающих идентичность рентгенограмм, до сих пор сообщено не было.

г) Расщепление волокон рами в результате частичного ацетилирования по Гессу и Шульце¹

Способ ацетилирования с сохранением волокнистой структуры (обработка уксусным ангидридом и серной кислотой в бензоле) является пригодным для выделения из пучка волокон (волокон рами) определенных элементарных волокон и тем самым дает возможность получить препаративным путем более детальное представление о строении волокон. Изолирование отдельных элементарных волокон является возможным, благодаря тому факту, что при соответствующих условиях ацетилирования процесс происходит не во всей толще волокон, а только в определенных местах. Метод работы состоит, поэтому, в частичном ацетилировании волокон и последующем растворении образовавшегося ацетата целлюлозы в соответствующем растворителе, например, в хлороформе или в ледяной уксусной кислоте. При этом в растворе остаются отдельные волокна, которые не производят впечатления случайных обломков волокон, а являются равномерными образованиями, с характерной внешней формой и определенными оптическими свойствами; характерным отличием этих волокон является оптически равномерное затемнение между скрещенными николями по направлению продольной оси и (поскольку это до настоящего времени определено) оптическая двухосность, так что, возможно, они являются кристаллами ромбической системы.

Кристаллики представляют собою сильно вытянутые, очень тонкие листочки, длина которых составляет 0,05—0,1 мм. Они часто заострены на концах, но в большинстве случаев только слегка скошены. Это веретенообразное заострение, как можно заметить при большем увеличении, обуславливается частичным разъеданием углов. Форма их изображена на рис. 2—4; рис. 5 и 6 представляют их равномерное расположение в пучках волокон.

Отделение элементарных волокон при помощи частичного ацетилирования, повидимому, является возможным только потому, что отделяемые волокна окружены оболочкой целлюлозы, которая ацетируется легче, чем отделенные кристаллиты. Так как не имеется никаких данных о том, что эти более легко реагирующие слои химически отличаются от целлюлозы, то предположение, что в этом случае мы имеем дело с более легко реагирующей (повидимому, вследствие большего набухания) целлюлозой—отвечает действительности. Согласно этим опытам необходимо принять, что волокно рами состоит из сравнительно больших единиц целлюлозы, которые обладают характером кристаллов.

Более трудно решить вопрос, состоят ли эти элементарные частички из молекул, которые, на основании поляриметрических исследований медноаммиачных растворов целлюлозы Гессом и Мессмером и исследований криоскопических свойств продуктов ацетилирования, соответствуют по величине глюкозану или они состоят из больших единиц, может быть еще из маленьких кристаллов. Эта возможность вытекает из того факта, что при частичном ацетилировании удается, при соответствующих условиях, расщепить элементарные волокна на параллельно расположенные тонкие иголки (см. рис. 64 табл. V). На рис. 63 видно, что пучки иголок получаются из веретенообразных скоплений, часть которых еще не изменена (см. места, отмеченные крестом), а часть уже расщеплена. Этот факт не является однако, по Гессу и Шульце, доказательством существования иголок в больших единицах. Они считают возможным, что при реагировании кристаллов с растворами, раствор проникает в кристалл неравномерно, и повидимому только в определенных местах, которые совпадают с продольным направлением кристаллов; по окончании воздействия растворение прореагировавших слоев ведет к расщеплению, как это и видно на рис. 63 и 64. За достоверность этого предположения говорит и снимок, при-

¹ K. Hess и G. Schultze, A. 456, 55 (1927).

веденный на рис. 65, в котором расщепление происходит не так равномерно, как на рис. 63 и 64. Для полного выяснения этого интересного явления необходимы дальнейшие опыты.

Можно ожидать, что и при других превращениях волокна, при соответствующих условиях работы, будут иметь место те же явления (см. снимки гидроцеллюлозы рис. 86—90).

Из опытов над триацетилцеллюлозой вполне отчетливо вытекает, что в области химии целлюлозы, при сравнительно простых химических соотношениях, существует большое разнообразие внешних форм.

Все триацетилцеллюлозы растворимы в хлороформе, тетрахлорэтаноле и холодной или теплой ледяной уксусной кислоте; они также несколько растворимы в ацетоне¹ и уксусных эфирах (об отношениях ацетилцеллюлозы к растворителям см. стр. 267—268). Растворению ацетилцеллюлозы всегда предшествует набухание, которое наблюдается также во многих органических жидкостях, не растворяющих ацетилцеллюлозу. Ацетилцеллюлоза набухает также и в воде, но значительно сильнее в растворе нейтральных солей.²

Целлюлоза с меньшей степенью ацетилирования

а) Получение и свойства

Как целлюлозные препараты с различной степенью нитрации различаются по их характерной способности к растворению (труднорастворимая гремучая вата, легкорастворимая коллодийная вата), таким же путем различаются между собой сравнительно труднорастворимый триацетат и легкорастворимые во многих растворителях продукты меньшей степени ацетилирования (целлит). При этом предполагается, что ацетилирование протекало возможно более осторожно, т. е. без гидролиза или ацетолиза. В то время, как для нитроцеллюлоз характерным растворителем является смесь спирта и эфира (1:3), для менее ацетилированных целлюлоз характерным растворителем является ацетон.³ В отличие от триацетатов, ацетаты, растворимые в ацетоне, нерастворимы в хлороформе.

Если мы на основании криоскопических исследований примем для менее ацетилированных продуктов величину молекулы, равную молекуле глюкозана, то для этих продуктов возможно наличие трех различных диацетатов и трех различных моноацетатов. Но, как для нитроцеллюлоз, также и для ацетилцеллюлоз, не удалось выделить эти слабоацетилированные продукты в индивидуальном состоянии. При работе со слабоацетилированными продуктами мы всегда имеем дело с смесью этих веществ, которые, хотя и разделяются фракционированным осаждением, но практически их трудно вполне отделить друг от друга.

Для получения слабоацетилированных продуктов возможно применять два способа: неполную этерификацию целлюлозы и частичное омыление триацетилцеллюлозы.

Кросс и Бивен⁴ указывают, что при действии кипящего ангидрида уксусной кислоты на отбеленный хлопок в присутствии уксуснокислого натрия образуются моноацетилпроизводные. О том, насколько этот продукт является

¹ Cp. H. Ost, Z. Angw. 32, 79 (1919); K. Hess, G. Schultze и E. Messmer, A. 444, 266, прим. 8 (1925).

² R. Herzog и K. Schweiger, H. 117, 61 (1921); R. Herzog, Koll. Z. 39, 101 (1926); H. Williams, Manchester Memoirs 65, 12 (1921); реф. у Cross-Bevan, Res. 4, стр. 60 (1910—1921).

³ В качестве растворителей можно применять также нитробензол, энихлоргидрин и др. хлоргидрины.

⁴ Cross-Bevan, Res. 1, 2 изд., стр. 40 (1895—1900); II, 11 (1900—1905).



Рис. 49 (увелич. 1:0,5).



Рис. 50 (увелич. 1:95).



Рис. 51 (увелич. 1:95).



Рис. 52 (увелич. 1:95).



Рис. 53 (увелич. 1:95).



Рис. 54 (увелич. 1:50).

Рис. 49, 50, 51, 52, 53 и 54. Кристаллизация триацетилцеллюлозы.

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>



Рис. 55 (увелич. 1 : 50).

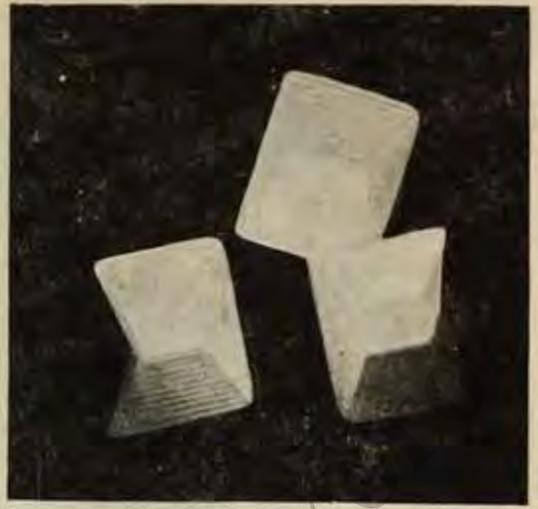


Рис. 56 (увелич. 1 : 57).

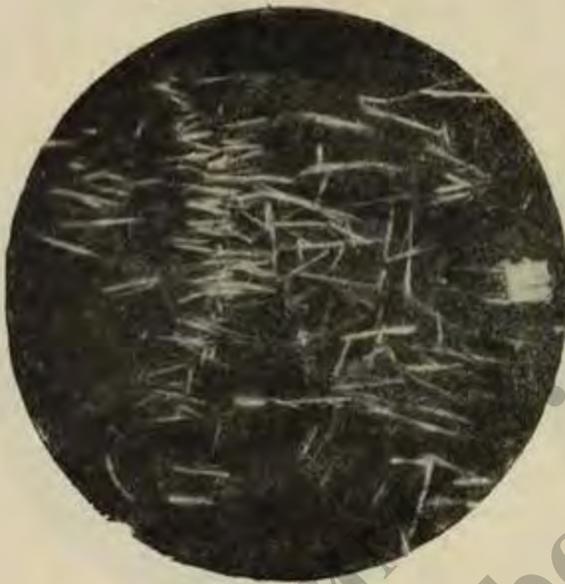


Рис. 57.



Рис. 58.



Рис. 59 (увелич. ~ 1 : 16).

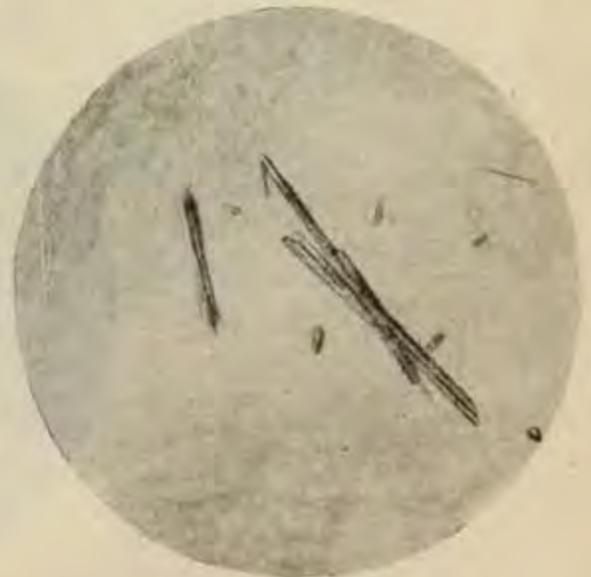


Рис. 60 (увелич. 1 : 69).

Рис. 55, 56, 57 и 58. Кристаллизация триацетилцеллюлозы.

Рис. 59 и 60. Отдельные кристаллы триацетилцеллюлозы.

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>

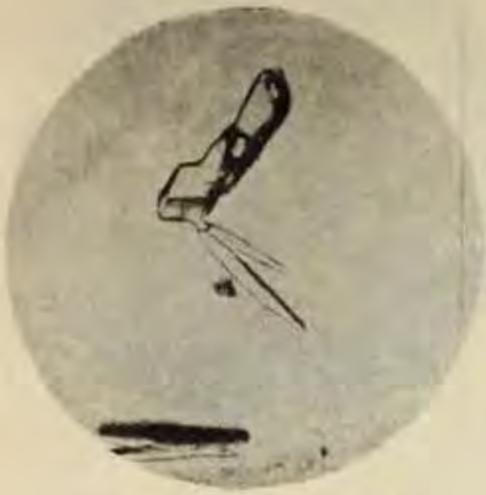


Рис. 61 (увелич. 1:95).



Рис. 62 (увелич. 1:95).



Рис. 63 (увелич. 1:76).



Рис. 64 (увелич. 1:142).



Рис. 65 (увелич. 1:142).

Рис. 61 и 62. Отдельные кристаллы триацетилцеллюлозы.

Рис. 63, 64 и 65. Расщепление волокон рами при частичном ацетилировании уксусным ангидридом и серной кислотой в бензоле (по Гессу и Шульце).

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>



Рис. 66.



Рис. 67.



Рис. 68.



Рис. 69.



Рис. 70.



Рис. 71.

Рис. 66, 67, 68, 69, 70 и 71. Кристаллизация растворимой в ацетоне ацетицеллюлозы (из спирто-бензольного раствора).

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>

индивидуальным—детальных указаний не имеется, и не исключена возможность, что в данном случае мы имеем дело с смесью триацетилцеллюлозы с неизменной целлюлозой.

В нем. патенте № 252706¹ дан способ получения слабоацетилованных продуктов обработкой в присутствии большого количества серной кислоты, при чем вначале образуются смешанные эфиры, содержащие на ряду с ацетильными и сернокислые группы, которые затем удаляются путем омыления. Содержание ацетильных групп в смешанном эфире отвечает, по Осту, составу вещества, в котором на 1 группу C_6 содержатся точно две ацетильных и одна сернокислая группа. Эти препараты легко разлагаются, и получить из них эфиры, не содержащие серной кислоты с точным содержанием двух ацетильных групп на 1 группу C_6 , как будто, не удается. Поэтому таким путем получают в технике триацетаты, которые содержат на 1 группу C_6 больше 2 и меньше 3 ацетильных групп, т. е., например, такие, которые содержат около 70% диацетата и около 30% триацетата. Получение ацетатов подобным путем является довольно сложным и требует большого опыта.

Более простым является второй метод частичного омыления триацетилцеллюлозы.

Основной метод в этой области принадлежит американцу Майльсу, который в 1904 году² предложил сперва ацетилировать целлюлозу и затем путем омыления непосредственно в этерифицирующей среде отщеплять из первично образовавшегося триацетата часть ацетильных групп (омыление производилось путем прибавки разбавленной серной кислоты и нагревания в течение нескольких часов при 50°). Так как при этом исходят из триацетата целлюлозы, не содержащего сернокислых групп, то на этом примере не оправдывается многократно высказанное предположение о том, что образованию слабоацетилованных продуктов предшествует образование смешанных эфиров, содержащих сернокислые группы, так называемых сульфоацетатов, из которых путем омыления сернокислых групп и получают слабоацетилованные продукты.³ Здесь, повидимому, протекает процесс, аналогичный процессу денитрации высоконитрованных целлюлоз при помощи нитрующей смеси, содержащей большое количество воды, при чем основную роль играет равновесие между отдельными эфирами.

Кроме способа дезацетилирования Майльса при помощи водной смеси серной и уксусной кислот, предложен еще целый ряд методов, как, например, нагревание триацетата с водным раствором уксусной кислоты в присутствии кислых сульфатов (бисульфат, диэтиламинсульфат⁴ и др. прибавки), с содержащим воду фенолом⁵ (98°), особенно в присутствии ацетата натрия, с анилином⁶ (98°) и, наконец, нагревание с 95% уксусной кислотой. Этот способ омыления с 95% уксусной кислотой, применимость которого была подтверждена Остом, говорит о возможности омыления без образования сульфоацетатов.

Ясно, что при процессах омыления с теплой серной кислотой образуются большие или меньшие количества продуктов гидролиза целлюлозы,⁷ которые можно отделить путем растворения в смеси бензола и спирта (1:1).⁸ Содержание уксусной кислоты в полученном подобным образом ацетате колеблется между 51% и 57,6%, в то время как для диацетата оно составляет 48,8%, а для триацетата 62,51%. Путем повторных растворов в смеси бензола

¹ Bayer & Co. (1905); см. также C. Cross, E. Bevan, J. Briggs, B. 38, 1859, 3531 (1905); O. Stillich, B. 38, 1241 (1905); Briggs, Farb.-Ztg. 24, 73 (1913). H. Ost, Z. Angw. 32, 77, 89 (1919); см. также W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 93 (1925).

² Miles, A. P. 838 350 (1904); H. Ost, Z. Angw. 32, 83 (1919).

³ K. Hess и G. Schultze, A. 444, 277 (1925).

⁴ Knoll & Co., 297 504; H. Ost, Z. Angw. 32, 86 (1919).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 32, 87 (1919).

⁶ Schering и Loose, E. P. 27 227 (1912); H. Ost, Z. Angw. 32, 85 (1919).

⁷ K. Hess и G. Schultze, A. 444, 277 (1925).

⁸ D. R. P. 254 385 (1909).

и спирта (1:1), в которой препарат легко растворяется при 60°, можно повысить содержание уксусной кислоты до 51—54%, что приблизительно соответствует смеси из 80% диацетата и 20% триацетата.

Эта неоднородность характеризуется также и переменными значениями удельных вращений препарата в смеси хлороформа и спирта (9:1),¹ так что необходимо принять, что при частичном омылении эфирные группы триацетата целлюлозы реагируют неодинаково и образуются различные диацетаты в различном соотношении. Опыты отделения диацетатов друг от друга или от триацетатов остались до последнего времени безуспешными.²

Препараты (целлит) легко растворяются в ацетоне и в уксусных эфирах, а также и в таких смесях жидкостей, у которых отдельные компоненты не обладают растворяющей способностью, например, в смеси хлороформа и спирта. Для объяснения растворяющей способности этих смесей повидимому пригодны те же объяснения, которые дал Хайфильд³ для действия смесей жидкостей на слабонитрованные целлюлозы. Растворы целлита в зависимости от концентрации, а также и от характера омыления могут быть очень вязкими и образуют при испарении пленки очень хорошего качества, которые поэтому одно время применялись в технике.⁴ Эти растворы можно переработать также и на ценный ацетатный шелк, который приобретает все большее техническое значение.

Неоднородность ацетатов, очищенных от продуктов ацетализа, обуславливается повидимому только неравномерным размещением ацетильных групп в ацетилцеллюлозе, но не образованием различных продуктов деполимеризации; это вытекает, с одной стороны, из определения молекулярного веса в ледяной уксусной кислоте, который при концентрациях в 0,1—0,5%, так же как и у триацетатов, равен мономолекулярному весу ацетилированного глюкозана (подробней см. стр. 268) и, с другой стороны, из того факта, что при полной этерификации путем, например, последующей обработки уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка все слабоацетилированные продукты переходят в триацетат целлюлозы, с теми же свойствами, которые даны для триацетатов в таблице 35 на стр. 259.⁵ Кроме того, удельные вращения продуктов омыления слабоацетилированных целлюлоз в медноаммиачном растворе согласуются друг с другом и с удельными вращениями целлюлозы природных волокон.

Грюн и Виттка⁶ получали менее ацетилированные производные из триацетилцеллюлозы алкоголизом, нагревая ее спиртовой раствор в автоклаве при 250°. При такой обработке ацетильные группы отщепляются в виде соответствующих уксусных эфиров. Полученные ацетаты целлюлозы отвечают по составу моноацетатам. Однако они слишком мало исследованы до настоящего времени, так что по вопросу об их однородности и отношении к природной целлюлозе сказать почти ничего нельзя. Во всяком случае авторы указывают, что при обработке в амиловом спирте главная масса вещества значительно разрушается; этого и следовало собственно ожидать при высоких температурах.

б) Способность слабоацетилированной целлюлозы к кристаллизации

Подобно триацетатам, которые могут быть выделены в макрокристаллической форме, вышеописанные препараты, состоящие преимущественно из диацетатов, тоже могут кристаллизоваться. Хотя кристаллические диацетаты

¹ K. Hess и G. Schultze, A. 444, 276 (1925).

² K. Hess и G. Schultze, A. 444, 281, 283 (1925).

³ A. Highfield, Ph. Ch. 124, 269 (1926).

⁴ Cp. A. Eichengrün, Z. Angw. 20, 922 (1907); 21, 1730 (1908); Ch. Z. 51, 25 (1927).

⁵ K. Hess и G. Schultze, A. 444, 284 (1925).

⁶ A. Grün и F. Wittka, Z. Angw. 34, 647 (1921).

в виду их неоднородности и не имеют такого значения, как кристаллические триацетаты, но все же способность этих препаратов, обладающих исключительной склонностью к фильмообразованию, кристаллизоваться в виде длинных тонких иголочек имеет общее значение. Выделившиеся кристаллические иглы представляют собою смесь различных эфиров целлюлозы.

Кристаллизация происходит лучше всего из теплой (60°) смеси спирта и бензола (1:1) при медленном охлаждении.¹ При повторной кристаллизации равномерность кристаллов увеличивается. Это явление показано на рис. 66—71. На рис. 66 показано появление первых кристаллов, обладающих двойным лучепреломлением и появляющихся после шестикратного осаждения. После повторных растворов при одних и тех же условиях в поляризационном микроскопе становятся все более и более заметными кристаллические иголки (см. рис. 68—71), которые в конце концов становятся видимыми и простым глазом.²

Возможны два принципиально различных объяснения этого явления. Или при процессе образования макроскопических кристаллов происходит закономерное соединение мицелл ацетилцеллюлозы по типу смешанных кристаллов (без изменения решетки первичных мицелл ацетата), или происходит полное распадение мицелл ацетилцеллюлозы до молекул и новая их группировка в кристаллы (устанавливается равновесие: мицеллярно растворенные частицы \rightleftharpoons кристаллоидно растворенные частицы).

При повторном растворении, с одной стороны, происходит постепенное уменьшение вязкости растворов; с другой стороны, путем систематического фракционирования получают кристаллические препараты с различной вязкостью³ (см. также стр. 201).

Подобно кристаллам триацетата целлюлозы, кристаллы диацетата устойчивы только в присутствии растворителя; это можно заключить из того факта, что при выветривании кристаллов на воздухе полученные препараты, не содержащие растворителя, не показывают в поляризационном микроскопе явления анизотропии; также и на рентгенограммах имеются только очень слабые интерференционные полосы, которые часто вообще отсутствуют.

Кристаллические ацетаты содержат химически неизмененную целлюлозу, что доказывается совпадением в пределах ошибки опыта удельных вращений продуктов омыления кристаллических препаратов (в медноаммиачном растворе) с удельным вращением естественной целлюлозы волокна (ср. рис. 37 и стр. 204/206).

в) Отношение ацетилцеллюлозы к растворителям

Явления растворения и осаждения. Нейнштейн⁴ установил для целлитовых препаратов зависимость растворимости в уксусных эфирах от количества твердой фазы, а Во. Оствальд дал теоретическое обоснование для этого повидимому общеприменимого правила.

Не менее интересным является также наблюдение, что растворимость ацетилцеллюлозы, после осаждения ее из растворов, в том же растворителе при соблюдении одних и тех же условий меняется. В качестве известных примеров⁵ укажем на растворение триацетилцеллюлозы в ацетоне, в котором она, после повторных осадений, растворяется в меньшем количестве;⁶ затем, на уменьшение растворимости триацетилцеллюлозы в ледяной уксусной

¹ K. Hess и G. Schultze, A. 444, 284 (1925).

² См. снимки таблицы 2 в A. 444, 284 (1925).

³ См. аналогичные, отмеченные уже на стр. 245, наблюдения Дюкло и Вольмана над итраматами целлюлозы, которые во всяком случае не являются макрокристаллическими.

⁴ W. Neuenstein, Koll. Z. 41, 183 (1927); Wo. Ostwald, Koll. Z. 41, 163 (1927).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 32, 79 (1919); K. Hess и сотрудники, A. 444, 266 (1925).

⁶ Растворимость в ацетоне может быть повышена путем соответствующей предварительной обработки, например, нагреванием в нейтральных органических жидкостях, см. E. Knoevenagel Z. Angw. 27, 505 (1914).

кислоте с увеличением числа осаджений.¹ Химического изменения ацетилцеллюлозы при этом не происходит, так что разъяснения этого еще совершенно загадочного явления приходится искать в другом направлении.²

В заключение необходимо указать на сделанное Кноренагелем³ наблюдение, что растворы ацетилцеллюлозы в определенных растворителях желатинируются по истечении некоторого времени. Этим явлением обладают нормальные ацетаты, полученные в результате действия смеси уксусного ангидрида, ледяной уксусной кислоты и серной кислоты, из которых через несколько дней после начального растворения выделяется триацетат целлюлозы в виде геля; затем ацетоновые растворы слабоацетилованных целлюлоз, при прибавке к ним небольшого количества серной кислоты или сульфоуксусной кислоты (влияние p_H ?). Кноренагель называет этот процесс конденсационным желатинированием. Это явление еще не разъяснено. Более детальное исследование при помощи современных методов должно установить, происходит при этом химическое изменение целлюлозы или нет. Возможно, что это явление принадлежит к общеизвестному, но еще не объясненному факту, что сольватизированный коллоид проходит сначала через состояние растворения, затем образует студни и, в конце концов, разделяется на жидкую и твердую фазы (синерезис).

Растворение. Хотя о растворах ацетилцеллюлозы в органических растворителях известно в общем еще меньше, чем о растворах нитроцеллюлозы, в виду отсутствия систематических исследований, но все же из имеющихся сведений можно вывести заключение, что свойства этих растворов в основном аналогичны растворам нитроцеллюлозы.

Свойства ацетилцеллюлозы в растворах (в хлороформе, ацетоне и др.) зависят прежде всего от происхождения и от предварительной обработки целлюлозы, так, например, ацетаты целлюлозы, полученной из древесины, обладают меньшей вязкостью, чем ацетаты целлюлозы хлопка, и вязкость ацетатных растворов тем меньше, чем энергичнее была предварительная обработка. Препараты целлюлозы, регенерированные из медноаммиачных или вискозных растворов, дают ацетаты с меньшей вязкостью, чем препараты, полученные из целлюлозы, не подвергшейся предварительной обработке. Навысшей вязкостью обладают ацетаты, полученные из неотбеленного сырого волокна (хлопок, рами). Само собой понятно, что сравнение вязкости можно производить только при проведенных при одних и тех же условиях определениях (см. стр. 206/207).

Для ацетилцеллюлоз является также правильным и то положение, что они растворяются приблизительно с теми же размерами частиц, которые отвечают величине мицелл исходной целлюлозы.

Таким образом, является понятным, что вязкость растворов ацетилцеллюлозы изменяется всегда параллельно изменению вязкости препаратов целлюлозы (например, в медноаммиачном растворе),⁴ из которых она получена.

Для ацетилцеллюлоз существует та же зависимость вязкости от обработки, например, от повторного осаждения, как и для нитроцеллюлоз. Это заметно, как уже было указано на стр. 267, при повторном растворении ацетилцеллюлозы в теплой смеси бензола и спирта.

Характерно, что даже кристаллические ацетилцеллюлозы, имеющие один и тот же характер кристаллов, дают растворы с различной вязкостью. Если и существует кристаллографическая идентичность отдельных препаратов, что требует еще количественного подтверждения, то является возможным, что

¹ K. Hess и G. Schultze, A. 455, 87 (1927).

² Возможно, что имеется некоторая связь между этим явлением и наблюдением, что ацетилцеллюлоза после кристаллизации из раствора тетрагидроэтана растворяется в нем снова значительно труднее (см. стр. 261) в том смысле, что рассматриваемое осаждение из ледяной уксусной кислоты связано с кристаллизацией [см. K. Hess и G. Schultze, A. 455, 88/89 (1927)].

³ E. Knorvenagel и K. König, Cell. 3, 113 (1922).

⁴ K. Hess, G. Schultze и E. Messmer, A. 444, 281 (1925).

величина частичек, от которой зависит вязкость растворов, находится в непосредственной связи с образованием кристаллов, в том смысле, что большие кристаллы дают растворы с другой вязкостью, чем кристаллические препараты, которые в поляризационном микроскопе имеют вид сетки из мельчайших тонких иголочек. Эта новая зависимость свойств растворов от нехимических свойств кристаллических веществ является понятной, если учесть, что растворы являются не молекулярными, а мицеллярно-дисперсными.

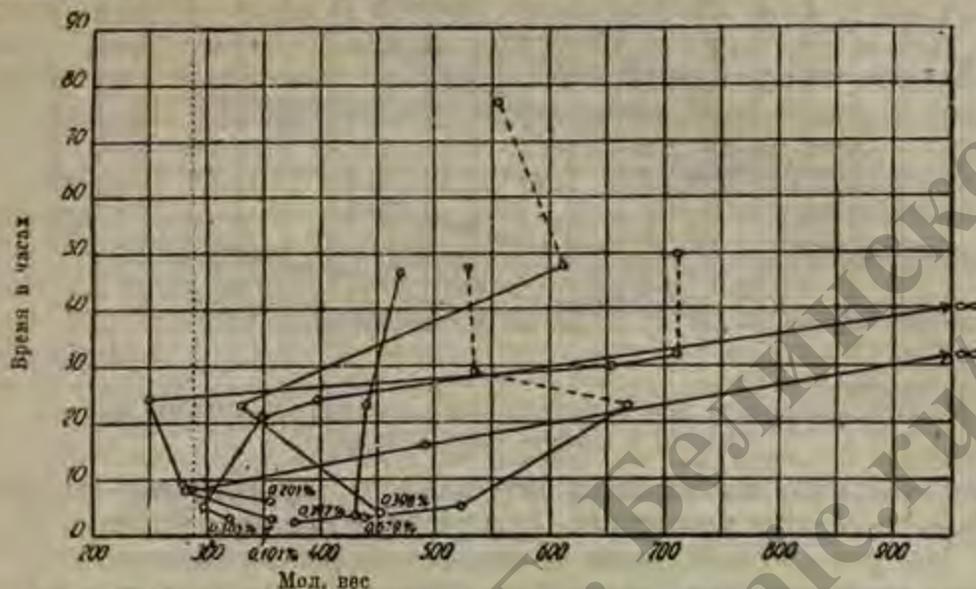


Рис. 72. Определение молекулярного веса аморфных триацетатов целлюлозы (вакуум-аппарат Гесса и Шульце).

Если мы из области мицеллярных растворов перейдем к полученным в последнее время молекулярным растворам, то соотношения для ацетилцеллюлоз различной вязкости будут другие. Для всех исследованных ацетатов целлюлозы в растворах в ледяной уксусной кислоте, концентрации 0,1—0,6% имеют место, как это вытекает из таблицы 35 на стр. 259, молекулярные растворы (с величиной молекулы, соответствующей $C_6H_{10}O_5$).

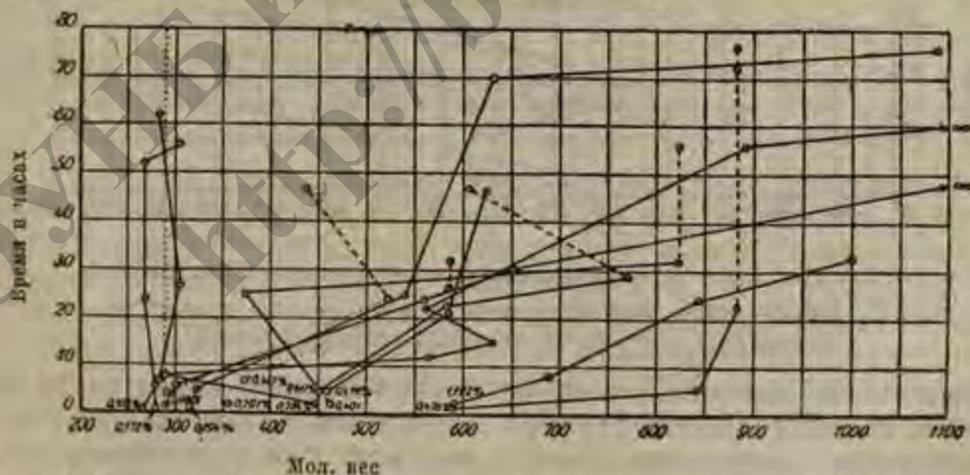


Рис. 73. Определение молекулярного веса волокнистого ацетата (вакуум-аппарат).

Это явление растворения является настолько характерным, что мы опишем опыты несколько подробнее.

Как показывают криоскопические определения,¹ молекулярный вес, определенный при низких концентрациях, отвечает молекулярному весу ацетилированного глюкозана. Это состояние растворения не достигается сразу, даже тогда, когда вещество кажется на-глаз растворенным, но лишь через несколько

¹ К. Hess и G. Schultze, A. 448, 99 (1926); A. 455, 81 (1927).

часов, как это вытекает из понижения точки замерзания. Молекулярный раствор остается в течение нескольких дней без изменения, а затем снова изменяется,—переходит в мицеллярный раствор. Понижение точки замерзания уменьшается, иногда скачками, пока совсем не исчезнет.

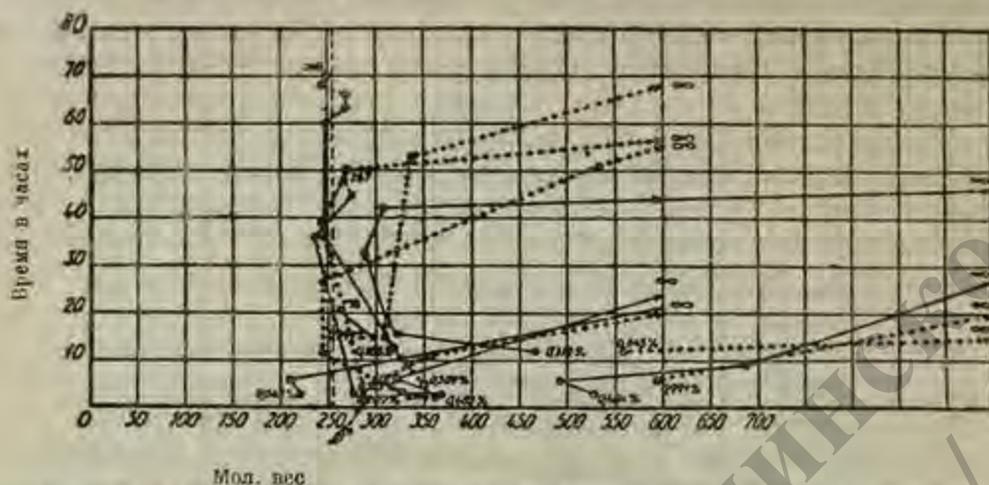


Рис. 74. Определение молекулярного веса диацетата целлюлозы, растворимого в ацетоне (вакуум-аппарат).

Подобным образом изменяются все ацетаты, приведенные в таблице 35 на стр. 259, а также все препараты, содержащие преимущественно диацетилцеллюлозу. На рис. 72—75 даны зависимости молекулярного веса ацетилцеллюлоз от времени, для различных концентраций раствора (на рис. 72 для аморфной триацетилцеллюлозы; на рис. 73 для волокнистого триацетата; на рис. 74 для диацетата, растворимого в ацетоне, и на рис. 75 для ацетата лишенина).

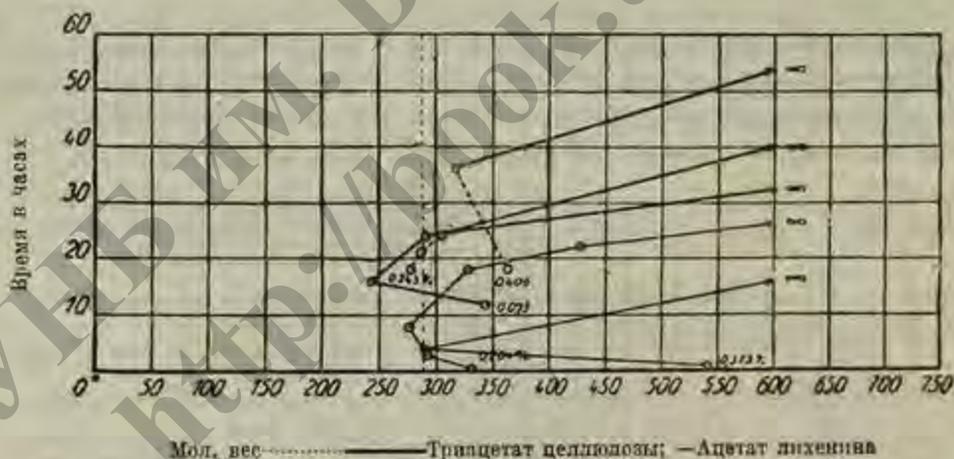


Рис. 75. Определение молекулярного веса триацетата целлюлозы по сравнению с ацетатом лишенина (вакуум-аппарат).

При определении молекулярного веса характерным является та величина, которая соответствует максимальному понижению точки замерзания. Максимальное понижение точки замерзания для всех без исключения препаратов соответствует молекулярному весу ацетилированного глюкозана; на основании многих измерений, произведенных на большем количестве препаратов, случайное получение этих значений является невозможным. Мы считаем возможным принять, что эти значения соответствуют действительной химической молекуле ацетилцеллюлозы. Часто встречающиеся скачкообразные уменьшения понижения точки замерзания не говорят, повидимому, за образование действительных полимеров, как диглюкозан, триглюкозан, тетраглюкозан и т. д. Меньшие депрессии являются повидимому случайными средними значениями (средними молекулярными весами) для растворенных веществ, которые, на ряду с молекулярнорастворимым ацетатом, состоят еще и из мицеллацетата (которые со-

вершено не обнаруживают понижения точки замерзания) или из частичек (вторичных), которые начинают вновь образовываться из молекул в результате процесса старения. Процесс старения, при котором уменьшается понижение точки замерзания, мы объясняли ассоциацией молекул; однако при этом остается открытым вопрос о том, представляют ли собою образовавшиеся частички (мицеллы) бесконечно или почти бесконечно большие молекулы, или же при этом происходит образование небольших кристаллитов.

Так как ледяная уксусная кислота определенной концентрации как будто полностью диспергирует мицеллы ацетилцеллюлозы до молекул, которые затем каким-то путем снова соединяются в более грубые частички, то необходимо учитывать принципиальную возможность изменения величины частиц в растворах, особенно при длительных опытах диффузии, которые были проведены в последнее время Герцогом¹ для определения величины частиц или кристаллитов.

С этой точки зрения представляет интерес исследовать вискозиметрически изменения ацетилцеллюлозы в ледяной уксусной кислоте.

До сих пор влияние описанных процессов растворения на вязкость препаратов исследовалось очень неполно,² при чем сравнивалась только вязкость ацетоновых растворов ацетилцеллюлозы до и после ее молекулярного растворения в ледяной уксусной кислоте. При этом обнаружилось, что ацетилцеллюлозы, обладающие различной вязкостью в ацетоновых растворах, после обработки в ледяной уксусной кислоте показывают минимальную вязкость — этого и следовало ожидать, имея в виду, что мицеллы ацетилцеллюлозы диспергируются до молекул в ледяной уксусной кислоте.

Кновенагель,³ в связи с своими исследованиями о явлениях набухания ацетилцеллюлозы в смесях жидкостей, исследовал также и вязкость ацетатов целлюлозы, например, в смеси нитробензола-спирта, в зависимости от характера и количества растворителей.⁴ Он установил, что при уменьшении набухания, в зависимости от состава растворяющей смеси, параллельно происходит и уменьшение внутреннего трения. Также и Робертсон установил зависимость вязкости нитроцеллюлозы от состава растворяющей смеси (см. стр. 247).

Методика работы

а) Получение триацетилцеллюлозы действием уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты

С сохранением волокнистой структуры.⁵ Наиболее подходящим материалом является волокно рами; однако можно применять и всякое другое волокно. Нижеприводимый рецепт проверен нами для рами. 10 г отбеленного волокна рами увлажняются водой до содержания влаги в 30%. Для возможно более равномерного распределения воды, оставляют увлажненное волокно на несколько дней в закрытом стаканчике или подсушивают чрезмерно увлажненное волокно на воздухе до получения желаемого содержания влаги. К влажному волокну прибавляют раствор 60 г уксусного ангидрида и 180 г бензола в 1,5 г серной кислоты и нагревают до 70—75°, пока не будет получен продукт, растворимый в хлороформе. При работе с рами при вышеприведенных условиях, такой продукт получается через 8 часов. Волокна отжимают от растворителя, основательно промывают бензолом, а затем спиртом и высушивают.

¹ R. Herzog и D. Krüger, N. 13, 1040 (1925); Koll. Z. 39, 250 (1926); R. Herzog, Koll. Z. 39, 252 (1926).

² K. Hess, Koll. B., Ambronn-Festschrift, стр. 102—103 (1926).

³ E. Knoevenagel, Koll. B. 13, 193, 233, 242, 262 (1921); 14, 1 (1921); 16, 180 (1922); 17, 51 (1923); 18, 39 (1923).

⁴ Koll. B. 13, 263 (1921).

⁵ D. R. P. 184 201; ср. D. R. P. 184 145.

Выход 17,6 г. Волокна снежно-белые и обладают большой крепостью. Свойства препарата приведены в таблице 35 на стр. 259.

Без сохранения волокнистой структуры.¹ 20 г очищенного² хлопка³ нагревают с смесью 75 см³ ледяной уксусной кислоты, 2 см³ концентрированной серной кислоты и 75 см³ уксусного ангидрида, в течение 6—7 час., до 30°. По окончании этого времени, в большинстве случаев наступает полное растворение, и реакция заканчивается. Более или менее вязкий раствор окрашен в коричневый цвет, особенно в том случае, когда предварительно полностью не удалено красящее вещество хлопка. Если волокна предварительно отбелены, то раствор, при осторожной работе, окрашен в слабожелтый цвет или почти бесцветен. В растворе почти равномерно суспендированы нерастворимые частички, количество которых может меняться в зависимости от сорта волокна, но всегда незначительно. Они состоят, как это установили Михель и Рейх,⁴ из примесей, которые обуславливают присутствие золы в целлюлозе. Если необходимо получить чистую ацетилцеллюлозу для поляриметрических исследований, то эти примеси должны быть удалены путем центрифугирования, обычно после соответствующего разбавления реакционной смеси ледяной уксусной кислотой.

Для изолирования ацетата раствор выливается при энергичном помешивании (механическая мешалка) тонкой струей капельная воронка) в ледяную воду. После 24-часового стояния рыхлый ацетат отжимается, промывается до исчезновения реакции на серную кислоту и сушится в эксикаторе. Для дальнейших исследований рекомендуется растереть препарат в порошок и просеять через сито с мелкими отверстиями. Свойства полученного подобным образом препарата (в отношении удельных вращений, содержания уксусной кислоты и криоскопических свойств) согласуются с данными, приведенными на стр. 259 в таблице 35.

б) Получение триацетилцеллюлозы действием уксусного ангидрида в присутствии хлористого цинка⁵

10 г отбеленного или очищенного (согласно указаниям, приведенным в примечании 2) волокна рами хорошо разминаются в банке с пришлифованной пробкой с теплым раствором 20 г хлористого цинка в 40 г ледяной уксусной кислоты. Затем прибавляют 40 см³ уксусного ангидрида и смесь оставляют стоять при 30°. Начало ацетилирования становится заметным через 36 часов по набуханию, в результате которого через 2 дня волокнистая структура пропадает и реакционная смесь представляет собою неподвижный студень. Для окончания ацетилирования смесь оставляют стоять в течение 10—12 дней при комнатной температуре.

Для изолирования ацетата к студню прибавляют 200 см³ ледяной уксусной кислоты; нагревают до 30°, энергично перемешивают и затем взбалтывают на машине. Осаждение ацетилцеллюлозы производится водой, при чем надо также следить за хорошим механическим перемешиванием (мешалка и капельная воронка). Затем препарат промывают водой до полного исчезновения реакции на цинк и сушат в эксикаторе. Выход 16,8 г. Свойства препарата приведены в таблице 35, стр. 259.⁶

¹ D. R. P. 252 706 (1905), издан в 1912 году.

² Для очистки волокна применяется повторная обработка сырого хлопка 2% NaOH при 95° (при возможно полном отсутствии воздуха) до тех пор, пока щелочь после обработки не останется бесцветной. Если желают получить совершенно бесцветный препарат, рекомендуется отбелить его водным раствором двуокиси хлора [см. Schmidt и сотрудники, В. 54, 1862 (1921); 55, 1532 (1922); В. 56, 25 (1923)].

³ Т-ру можно значительно снизить по сравнению с температурами, указанными в D.R.P. 252 706 при этом время обработки увеличивается, но целлюлоза повреждается меньше.

⁴ F. Micheel и W. Reich, A. 450, 59 (1926).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 32, 68 (1919).

⁶ По проведению этого метода см. указания у Karger'a, стр. 176.

в) Получение триацетилцеллюлозы действием уксусного ангидрида в присутствии хлора и сернистого газа¹

10 г очищенной, воздушносухой целлюлозы разрезают на возможно мелкие куски или растирают, обливают 50 г ледяной уксусной кислоты и пропускают в смесь в течение 30 сек. не очень сильный ток сухого хлора. Смесь оставляют стоять 30 мин., затем прибавляют 60 см³ уксусного ангидрида и подобным же образом пропускают ток сернистого газа, оставляют снова стоять в течение 30 мин., затем нагревают до 65—70°, пока вся целлюлоза не растворится, на что требуется, в зависимости от свойств препарата, различное время. Обычно хлопок растворяется в течение нескольких часов, но для окончательного растворения оставляют раствор еще на 12—14 часов при комнатной температуре.

г) Получение триацетилцеллюлозы действием ацетилхлорида (ацетат целлюлозы А)²

54 г воздушносухого хлопка с содержанием влажности в 4—6%, очищенного обработкой 2% NaOH, обрабатывают в соответствующем сосуде 600 г чистого ацетилхлорида (употребляют банку с пришлифованным краном, с запором, выдерживающим давление — аналогично банкам, применяемым для проведения гидрирования по Скита). Банку закрывают и сильно взбалтывают на машине при температуре 17—20°. Уже через 3—4 часа начинается расплывание волокон, и через 8 дней обычно все волокна переходят в раствор со сравнительно небольшой вязкостью. Как только растворение закончилось, что при известных условиях может произойти и через 4 дня, раствор подвергают дальнейшей переработке.

Так как в банке имеется сильное давление паров соляной кислоты, то сначала, после предварительного охлаждения смеси до 0°, открывают кран и удаляют, путем постепенного нагревания до комнатной температуры, главное количество HCl. Раствор окрашен в серо-коричневый цвет. Его смывают в колбу небольшим количеством хлороформа и растворитель отгоняют в вакууме; для удаления остатков соляной кислоты прибавляют в колбу небольшое количество хлороформа, которое снова полностью отгоняют. Остаток образует хрупкие куски, которые лучше всего размельчить на шаровой мельнице и освободить от последних остатков кислоты нагреванием в вакууме над щелочью (KOH) до 80°. Сырой продукт содержит еще (после экстрагирования эфиром для удаления последних следов ацетилхлорида и соляной кислоты) около 1% хлора. Выход продукта около 88 г (92% теоретического).

Для очистки растворяют препарат в теплой ледяной уксусной кислоте (на 5 г вещества 100 г растворителя) и раствор, замутненный мельчайшими волокнами, фильтруют через фильтр № 602 (Шлейхер и Шюль), который укладывают на дне широкого нутча и покрывают сверху сравнительно толстым слоем инфузорной земли, взмученной в ледяной уксусной кислоте. Если фильтрование идет чересчур медленно, то процесс можно ускорить путем осторожного удаления верхнего слоя инфузорной земли. Фильтрат прозрачен и окрашен в желтый цвет, однако его коллоидный характер обнаруживается при помощи явления Тиндаля. Раствор слегка нагревают на водяной бане и осаждают двойным количеством эфира (по отношению к количеству примененной ледяной уксусной кислоты). Белый осадок имеет зернистое строение; маточный раствор — светложелтый. После первого отсасывания осадок растирают в большой ступке со смесью трех объемов эфира и одного объема ледяной уксусной кислоты и затем снова отсасывают; эту операцию повторяют до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным. Затем осадок промывают

¹ W. Barnett, J. Ind., 40, 8 (1921); J. Irvine и E. Hirst, Soc. 121, 1585 (1922).

² K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 62 (1923); см. также K. Hess, B. 54, 2807 (1921).

спиртом, для удаления главного количества ледяной уксусной кислоты, и, в заключение, экстрагируют эфиром в аппарате Сохслета. После сушки получается ацетат целлюлозы А в виде слегка желтоватого или совсем бесцветного порошка. Выход в среднем 58 г (60% теоретического). Препарат можно подвергнуть дальнейшей очистке¹ путем осаждения эфиром растворов в хлороформе или в ледяной уксусной кислоте, при чем удельное вращение препарата, например в хлороформе, получает в конце концов то же значение, что и ацетаты целлюлозы, полученные по другим методам. Но на внешние свойства препарата эта очистка не оказывает никакого влияния. Последние количества продуктов ацетоллиза, удаляемые при этой обработке, являются крайне незначительными.

Свойства этого препарата приведены в таблице 35 стр. 259.

д) Омыление ацетилцеллюлозы

Ацетилцеллюлоза омыляется с большим трудом холодными водными растворами щелочей, также и водный раствор аммиака почти не действует на нее. Кноренагель² объясняет это обстоятельство не трудной омыляемостью этерифицирующих групп, а тем фактом, что ацетилцеллюлоза не набухает заметно ни в чистой воде, ни в разбавленных щелочах. Сравнительная устойчивость ацетилцеллюлозы по отношению к водным растворам щелочей основывается поэтому на том, что омыляющие реагенты не могут проникнуть к месту реакции. Кноренагель нашел, что при предварительном набухании ацетилцеллюлозы в водных растворах уксусной кислоты, спирта, ацетона или в смеси спирта с ледяной уксусной кислотой, происходит значительное ускорение процесса омыления. Ацетилцеллюлоза, подвергнутая подобному предварительному набуханию, может быть полностью омылена (после отмывки водой вещества, вызывающего набухание) 0,5 н. раствором едкого кали при 25°.

Мы нашли, что и без предварительного набухания ацетилцеллюлоза хорошо омыляется 1—2 н. раствором едкого натра в метиловом спирте. 40 г ацетилцеллюлозы оставляют стоять с 500 см³ 1¹/₂—2 н. раствором NaOH в СН₃ОН в течение 24 часов при комнатной температуре. После фильтрования основательно промывают продукты омыления водой на фильтре.

Кита, Сакурада и Накашима³ исследовали кинетику процесса омыления ацетилцеллюлозы водными растворами щелочей; авторы нашли, что в данном случае имеет место мономолекулярная реакция. Однако эта реакция не настолько исследована, чтобы можно было составить ясное представление о протекании этого процесса.

е) Определение числа ацетильных групп

Как уже было показано выше, растворимость ацетилцеллюлозы зависит, с одной стороны, от содержания ацетильных групп, а с другой—триацетилцеллюлоза обладает различной растворимостью в зависимости от ее мицеллярной структуры (см. стр. 267. В виду большого значения определения числа ацетильных групп⁴ для этого был предложен ряд методов.

Ост и Катаяма⁵ предложили омылять ацетилцеллюлозу 50% серной кислотой при комнатной температуре и определять отщепившуюся уксусную кислоту, после отгонки, титрованием. 1 г ацетилцеллюлозы оставляют стоять с 10 см³ 50% (объемных) серной кислоты при комнатной температуре (при перно-

¹ K Hess и G. Schlitz, A. 455, 97 (1927).

² E. Knoevenagel, Koll. B. 13, 207 (1921).

³ G. Kita, J. Sakurada и T. Nakashima, Cell. Industry 3, 9 (abstracts) (1927).

⁴ В виду многочисленных ошибок, допущенных при определении ацетильных групп, действительный состав высокоацетилированных продуктов оставался долгое время неизвестным, см. Cross-Beyan, стр. 36; H Ost, Z. Angw. 19, 993 (1906); A. Green, Z. F. I, 3, 309 (1904).

⁵ Ost и Katayama, Z. Angw. 20, 1467 (1912); см. также H. Ost, Z. Angw. 19, 995 (1906).

лическом встряхивании) в течение 24 часов, пока весь продукт не растворится, и затем раствор разбавляют 100—120 см³ воды. Раствор отгоняют в реторте с изогнутым горлом водяным паром таким образом, что в течение часа перегоняется 500—600 см³ жидкости, количество же жидкости в реторте остается, приблизительно, постоянным. Воду в парообразователе предварительно кипятили и к ней прибавляли небольшое количество щелочи—для предохранения дистиллата от поглощения углекислоты. После 3—4-часовой перегонки вся уксусная кислота отгоняется. Следы кислых веществ имеются в дистиллате и после этого, однако количество их незначительно, и ими можно пренебречь. Если при перегонке из реторты сгущать остаток, то в результате действия сконцентрировавшейся серной кислоты образуются заметные количества муравьиной кислоты, если же дистилляцию производить из более разбавленных растворов, то отгонка уксусной кислоты продолжается очень долго.

Ошибка опыта при определении, согласно данным автора, составляет $\pm 1\%$.

По Кновенагелю и Кенигу¹ ацетилцеллюлозу подвергают предварительному набуханию в 75% спирте, затем омыляют 0,5 н. раствором NaOH и титруют, учитывая тот факт, что омыленная целлюлоза удерживает щелочь.

1 г ацетилцеллюлозы смешивают в эрленмейеровской колбе (объем 250 см³) с 20 см³ 75% спирта (для некоторых ацетилцеллюлоз целесообразно применять другие вещества, вызывающие набухание) и нагревают в течение получаса до 50—60°. При этой обработке ацетат сильно набухает, а в некоторых случаях и растворяется. Затем прибавляют 50 см³ 0,5 н. KOH. Раствор, содержащий набухшую ацетилцеллюлозу, нагревают до 50° и затем оставляют стоять в закрытой колбе, при медленном охлаждении и частом встряхивании в течение 24 часов. Избыток щелочи определяют 0,5 н. серной кислотой (индикатор фенолфталеин), при чем сначала прибавляют избыток серной кислоты, которую затем, при слабом нагревании на водяной бане, оттитровывают обратно 0,5 н. едким натром. Ошибка этого определения, по Кновенагелю, составляет $\pm 0,5\%$, однако мы считаем, что ошибка будет больше; по нашим данным она составляет $\pm 2\%$ и больше.

Так как оба эти метода не свободны от неточностей,² причина которых при кислом омылении заключается в образовании летучих кислот³ при дистилляции, а при щелочном омылении в адсорбции щелочи углеводом, то мы выработали⁴ новый метод, для которого хотя и нужна более сложная аппаратура, но который исключает оба вышеприведенных источника ошибок и дает возможность, при работе с 0,2 г вещества, определять содержание ацетильных групп и в более легко разлагающихся ацетатах, при чем ошибка определения не превышает $\pm 0,2\%$. Мы приводим этот метод, который был проверен у нас в лаборатории на сотнях определений и дал прекрасные результаты; этот же метод, как нам сообщали, с успехом применяется и другими химиками. Его надо безусловно применять во всех сомнительных случаях, так как он не содержит принципиальных неточностей, имеющих в других методах. От метода кислого омыления 50% серной кислотой он отличается тем, что уксусная кислота отгоняется в вакууме, при полном отсутствии углекислоты воздуха, в охлажденный приемник, при чем действие серной кислоты при перегонке частично устранено прибавкой фосфата натрия.

¹ E. Knoevenagel и K. König, Cell. 3, 119, 121 (1922); Z. Angw. 27, 507 (1914); см. также диссертацию O. Eberhard, Heidelberg (1909) и J. Gutsche, Heidelberg (1910).

² Ср. H. Ost Z. Angw. 25, 1469 (1906); E. Knoevenagel и König, Cell. 3, 119 (1922).

³ E. Simonsen, Z. Angw. 11, 224 (1898); H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910); H. Ost, B. 46, 2995 (1913); ср. R. Pummer и W. Gump, B. 56, 999 (1923). По Клейну [(Bio) 169, 132 (1926)] при перегонке с водяным паром кислых растворов глюкозы образуется и формальдегид.

⁴ K. Hess и Weltzien, A. 435, 65 (1923); W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 110 (1923).

Аппарат, изображенный на рис. 76, состоит из парообразователя *A*, дестилляционной колбы *B* с коротким горлышком (300 см^3), которая служит прибором для омыления, насадки *C*, прибора для очистки пара *D*, холодильника *E* и приемника *F* (объем 2 литра). Если имеются запасные дестилляционные колбы, подходящие к шлифу *C*, а также колбы *F*, то определения могут производиться очень быстро. Прибор для очистки пара схематически изображен отдельно; во время определения он нагревается до 100° при помощи кипящей воды, находящейся в рубашке.

Проведение определения. В колбе *B* отвешивают $0,2\text{--}0,3 \text{ г}$ вещества и смешивают, при взбалтывании, с 2 см^3 50% H_2SO_4 . Затем колбу закрывают резиновой пробкой и оставляют стоять

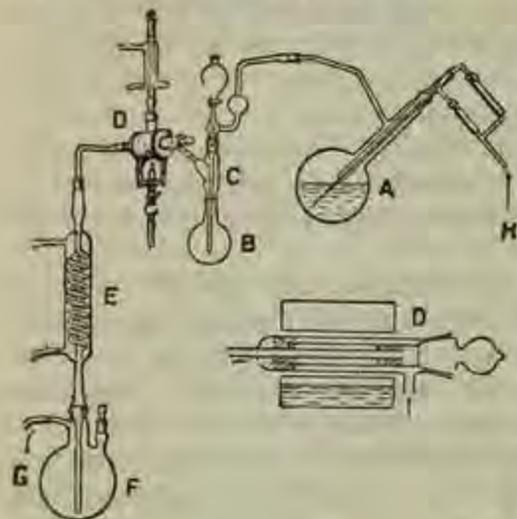


Рис. 76. Аппарат для определения ацетильных групп в ацетилцеллюлозе. — *A* — парообразователь (1500 см^3), *B* — колба для дестилляции (300 см^3), *C* — насадка, *D* — прибор для очистки пара, *E* — холодильник, *F* — сборник (2000 см^3), *G* — к воздушн. насосу, *H* — водород.

до тех пор, пока весь продукт полностью не растворится. Это продолжается, в зависимости от растворимости ацетата, от 2 до 24 часов при температуре $15\text{--}35^\circ$. Затем колбу соединяют с насадкой *C*, а в приемную колбу *F* наливают воду,¹ прокипяченную в токе воздуха, не содержащего углекислоты, до уровня выше конца трубки холодильника. Омыление заканчивается в течение 10 мин. при нагревании на кипящей водяной бане и при пропускании тока водорода. Раствор охлаждают и прибавляют из капельной воронки 13 см^3 раствора фосфата натрия, полученного путем растворения 1170 г вторичного фосфата натрия и 150 г 84% водной фосфорной кислоты до общего объема в 900 см^3 . Аппарат эвакуируют и в это же время нагревают парообразователь до $45\text{--}50^\circ$. После образования вакуума начинается дестилляция из *D* в *F*, скорость которой зависит от мощности холодильника. Раствор выпаривают досуха и затем из капельной воронки прибавляют

столько воды, что все содержимое в сосуде *B* растворяется, и раствор снова выпаривают. Эту операцию повторяют и в третий раз. При выпаривании последних остатков жидкости необходимо заботиться о том, чтобы вся трубка, по которой проходит пар из *B* в *E*, была совершенно сухой, для чего трубку обогревают пламенем, так как иначе, как показывает опыт, в каждом влажном месте остается уксусная кислота.

После троекратной дестилляции впускают водород и раствор в колбе *F*, соединенной тубусом с бюреткой, титруют $0,05 \text{ н.}$ баритовым раствором в присутствии фенолфталеина, как индикатора. Контрольные опыты показали, что при этом способе работы полностью исключается образование кислых продуктов в результате разложения углеводов. Опыты без ацетилцеллюлозы показали, что пароочиститель работает хорошо и что при этом в приемнике не имеется и следов кислот. Ошибка определения, при работе с навеской в $0,2\text{--}0,3 \text{ г}$, составляет $0,1\text{--}0,3 \%$; при навеске в $0,15 \text{ г}$ примерно $0,3\text{--}0,6 \%$. Ошибка опыта обусловливается при полном омылении небольшими количествами уксусной кислоты, остающимися в паропроводных трубках, почему и результаты получаются слишком низкими.

При работе с веществами, содержащими галоиды, в колбу прибавляют соответствующее количество сульфата серебра, после чего определение производят обычным путем.

¹ Запасные колбы надо также предохранять от углекислоты воздуха.

3. Сложные эфиры целлюлозы с другими кислотами

Кроме эфиров целлюлозы с азотной и уксусной кислотами, имеющих большое техническое и научное значение, описаны также и многочисленные эфиры ее с другими кислотами. Однако продукты эти изучены, в общем, значительно меньше, чем вышеописанные эфиры, так что при их описании часто приходится исходить только из аналогии с нитратами или уксуснокислыми эфирами. Требуется еще большая экспериментальная работа, чтобы детальнее исследовать сложные эфиры, описанные большей частью лишь в патентах, и характеризовать их взаимоотношения с природной целлюлозой волокон.

а) Формилцеллюлоза. В то время как при действии одной уксусной кислоты, даже в присутствии катализаторов, нельзя получить ацетилцеллюлозу, а для этого требуется присутствие ангидрида уксусной кислоты, целлюлозу можно этерифицировать одной муравьиной кислотой, в присутствии серной кислоты,¹ газообразной соляной кислоты или хлористого цинка.² Если исходить из так называемой гидро- или гидратцеллюлозы,³ как, например, из целлюлозы, растворенной в 70% серной кислоте или регенерированной из вискозы,⁴ то формилирование можно провести без катализаторов.

Для формилирования рекомендуется также прибавка бензола,⁵ хлороформа и т. п. веществ, а также пиридина.

При этих условиях формилирование протекает не полностью. Полученные препараты содержат меньше 1 группы муравьиной кислоты на 1 группу $C_6H_{10}O_5$, например, 18—20%⁶ или 23,1%⁷ муравьиной кислоты, вместо 24,4%, которые соответствуют присутствию 1 формильной группы на одну группу $C_6H_{10}O_5$.⁸

Количество формильных групп определяется по Берлю и Смитсу младш.⁹ омылением фосфорной кислотой, отгонкой образовавшейся муравьиной кислоты водяным паром и последующим титрованием или путем объемного определения окиси углерода, образовавшейся в результате разложения серной кислотой.

Эфиры муравьиной кислоты, как правило, не растворяются в растворителях, характерных для ацетата, а растворяются только в муравьиной кислоте и в пиридине. Кроме того они растворяются в водных растворах кислот, как, например, уксусной, молочной, серной и соляной, затем в водных растворах солей, как, например, хлористого цинка и сульфоцианидов¹⁰ щелочноземельных металлов, и в щелочах.

б) Эфиры целлюлозы с высшими жирными кислотами. В патентных заявках¹¹ на способы получения ацетилцеллюлозы имеются также и примечания, что таким же путем могут быть получены эфиры целлюлозы с пропионовой и масляной кислотами. При действии ангидрида пропионовой или масляной кислот в присутствии монохлоруксусной кислоты образуются полностью замещенные пропионаты или бутираты целлюлозы. Убридж младший¹² применял в качестве катализатора серную кислоту или хлористый

¹ J. Bemberg, A. G., D. R. P. 189 836; 189 837 (1906).

² Ср. Nitritfabrik A. G., Köpenick, D. R. P., 219 163 (1907).

³ Nitritfabrik A. G., Köpenick, D. R. P. 219 162 (1907); желательнее было бы тщательнее проверить, не содержит ли применяемый препарат следов серной кислоты (образование сернокислых эфиров см. стр. 281).

⁴ Vereinigte Glanzstoffabriken, D. R. P. 233 589 (1909).

⁵ J. Bemberg A. G., D. R. P. 189 837, см. также R. Woodbridge мл., Am. 31, 1067 (1909); C. (1909) II, стр. 1217.

⁶ E. Berl и W. Smith мл., B., 40, 906, (1907).

⁷ R. Woodbridge мл., Am. 31, 1067 (1909); C. (1909) II, 1217.

⁸ Согласно любезному частному сообщению Элод и сотрудницы получили формилцеллюлозу содержание формильных групп в которой приближается к теоретическому содержанию их в триформилцеллюлозе. Дисс. Frey, Karlsruhe (1928).

⁹ E. Berl и W. Smith мл., B., 40, 906 (1907).

¹⁰ Ср. Heuser, стр. 57; растворимость формилцеллюлозы в водных растворах нейтральных солей напоминает набухание или растворение в них ацетатов целлюлозы.

¹¹ Henskel-Döppersmark, D. R. P. 112 817, 198 482; Knoll и & Co. D. R. P. 206 950.

¹² R. Woodbridge мл., Am., 31, 1067 (1909); C. (1909) II, стр. 1217; см. также A. P. 695 127 (1902); Esselen и Mork, A. P. 1 425 580; 1 425 581 (1922).

цинк. Эти эфиры целлюлозы приближаются по своим свойствам к ее триацетату, но, согласно ряду указаний, они растворяются в этилметилкетоне, в этиловом эфире уксусной кислоты, в бензоле и ксилоле.

Насколько полученные препараты свободны от содержания продуктов ацетализа — до настоящего времени не известно. Однако этот вопрос представляет интерес, так как описанные препараты частично получают при сравнительно высоких температурах. Можно ожидать, что эти эфиры могут быть получены и при более мягкой обработке, так как удалось произвести этерификацию целлюлозы высшими жирными кислотами при „мягких“ условиях.

Особый интерес представляют продукты этерификации целлюлозы высшими жирными кислотами, как, например, лауриновой кислотой ($C_{11}H_{23}COOH$), пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) и стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$). По Грюну и Виттка¹ эту этерификацию можно провести при температуре водяной бани, применяя большой избыток хлорангидрида кислоты в бензольном растворе и в присутствии пиридина. При такой обработке лауриновая и стеариновая кислоты образуют диэфиры, для которых так же, как и для диацетатов, индивидуальность продуктов в отношении эфирных групп в молекуле C_6 является спорной. При этой реакции так же, как и при ацетилировании в бензоле (см. стр. 255), сохраняется волокнистая структура целлюлозы, но согласно ряду исследований различных авторов² этерифицированная целлюлоза, наряду с сужением внутренних каналов, является значительно более набухшей, чем исходный продукт. Увеличение поперечного сечения волокна объясняется несомненно замещением гидроксильных групп. Более детальные исследования при применении современных методов могут привести к интересным выводам о влиянии радикалов жирных кислот на решетку целлюлозы.

Эти эфиры не растворяются в тех растворителях, в которых растворяются эфиры низших жирных кислот. Растворители, содержащие хлор, вызывают только более или менее значительное набухание. Напротив глицериды, с увеличением молекулярного веса жирного радикала в них, растворяют эфиры целлюлозы во все большей степени, так, например, триолеин растворяет при кипячении значительные количества эфиров целлюлозы, которые застывают при охлаждении, в зависимости от концентрации, в виде более или менее твердых бесцветных и прозрачных студней.

Так как эфиры целлюлозы, полученные с сохранением волокнистой структуры, удерживают эту структуру и после омыления спиртовым раствором щелочи, то авторы считают, что во время этерификации целлюлоза не претерпевает никаких других изменений.

Карреру и Цега³ удалось ввести 3 кислотных группы в 1 группу $C_6H_{10}O_5$ действием хлорангидридов кислот на измельченную в пыль целлюлозу (целлюлоза была регенерирована из медноаммиачного раствора) при нагревании до кипения в хинолине.

Полученные тристеариновые и трипальмитиновые эфиры целлюлозы очень легко растворяются в хлороформе, эфире, бензоле, лигроине, ацетоне и четыреххлористом углероде и обладают слабым левым вращением. Температуры плавления этих эфиров недостаточно резки, но во всяком случае невысокие.

Опыты Гольта и Эрманна⁴ показали, что при действии хлорангидридов кислот (лауриновой, пальмитиновой, стеариновой) на „гидроцеллюлозу“,

¹ См. также Henckel-Donnersmark, D. R. P. 112 817 (1898); A. Grün и F. Wittka, Z. Angw. 34, 645 (1921); об исследовании процесса этерификации целлюлозы жирными кислотами см. H. Gault и Ehrmann, C. r. 177, 124 (1923); Bl. [4] 39, 873 (1926).

² См. также G. Kita, T. Mazume, J. Sakurada и T. Nakashima, Cellulose Industry 1, 17, 20 (abstracts) (1925); Kunststoffe 16, 41, 69 (1926).

³ P. Karrer, J. Peeyer и Z. Zega, Helv. 5, 862 (1922); 5, 822 (1923).

⁴ H. Gault и P. Ehrmann, C. r. 177, 124 (1923); C. (1923) III, crp. 1214; Bl. [4] 33, 1235 (1923); см. также G. Kita, J. Sakurada и T. Nakashima, Cell. 9, 13 (1928).

по методу Грюна и Виттка, при температуре 110—120° получаются диэфиры, которые растворяются в бензоле, хлороформе, тетрахлорэтане и пиридине. С хлорангидридом ундециленовой кислоты ($C_{10}H_{21}COCl$) авторы получили трехзамещенные эфиры, которые также растворяются в вышеупомянутых растворителях.

Кита и сотрудники¹ получили целлюлозные эфиры жирных кислот (пальмитиновой и стеариновой) при действии избытка хлорангидридов кислот на целлюлозу в присутствии щелочи. Количество воспринятых ацильных групп зависит от концентрации щелочи, так как с изменением ее изменяется и степень набухания целлюлозы. Авторам удалось получить эфиры целлюлозы, содержащие 1 и 2 ацильные группы на 1 группу $C_6H_{10}O_5$. Дизамещенные продукты получались только при многократном повторении реакции этерификации.

в) Эфиры бензойной кислоты. Бензойные эфиры целлюлозы получаются значительно труднее, чем, например, ее ацетаты. Обычный при ацетилировании метод обработки ангидридом и серной кислотой неприменим при бензоилировании.² Но при бензоилировании, по Шоттену-Бауману, действием бензоилхлорида на целлюлозу в присутствии щелочи получается соответствующий эфир. Этот метод, примененный сначала Кроссом и Бивеном, а затем Фивегом, Остом, Клейном, и др.,³ дает в лучшем случае, при повторной обработке, эфир, содержащий $2\frac{1}{2}$ бензоильных группы на одну группу $C_6H_{10}O_5$. Уже Кросс и Бивен наблюдали, а Ост и Клейн подтвердили, что количество бензоильных групп в эфире зависит от концентрации щелочи. При применении высококонцентрированных щелочей наблюдается максимальное вступление бензоильных групп.

Зависимость вступления бензоильных групп от концентрации щелочи привела к попытке установить соотношение между степенью бензоилирования и теми изменениями, которые претерпевает целлюлоза при обработке более концентрированными щелочами.⁴ Ост и Клейн⁵ наглядно сопоставили (см. рис. 77) зависимость вступления бензоильных групп от концентрации щелочи и поглощения щелочи целлюлозой, которое выражается кривой Гладстона-Фивега; мы приводим здесь эту кривую в виду большого значения этой реакции также для аналогичных процессов этерификации с другими кислотами.

Содержание бензоильных групп в эфире целлюлозы увеличивается с увеличением концентрации щелочи (при чем точек перегиба, характерных для кривой Гладстона-Фивега, в этом случае не наблюдается), и по достижении максимума с дальнейшим увеличением концентрации щелочи

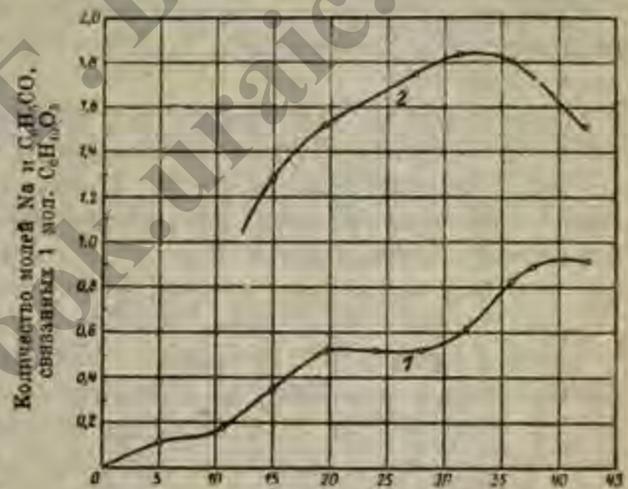


Рис. 77. Зависимость количества бензоильных групп, связанных целлюлозой от концентрации щелочи. 1. Поглощение щелочи целлюлозой по Гладстон-Фивегу. 2. Число вступивших бензоильных групп при соответствующем содержании щелочи.

¹ G. Kita, T. Mazume, J. Sakurada и T. Nakashima, Cellulose Industry 1, 23 (1925); реф. Cell. 7, 71 (1926); Cell. 8, 105 (1927); Kunststoffe 16, 41 (1926); Cell., 7, 125 (1926).

² H. Ost и F. Klein, Z. Angw. 26, 437 (1913).

³ C. Cross и E. Bevan, B. 34, 1513 (1901); H. Wichelhaus и W. Vieweg, B. 40, 142, 3880 (1907); G. Briggs, Z. Angw. 26, 255 (1913); H. Ost и F. Klein, Z. Angw. 26, 437 (1913); K. Atsuki и K. Shimoyama, Cellulose Ind. (abstracts) 2, 36 (1926).

⁴ Cp. W. Vieweg, B. 40, 3881 (1907).

⁵ H. Ost и F. Klein, l. c., стр. 438.

вступление бензоильных групп уменьшается. Если этот опытный материал Оста и Клейна считать достаточно надежным, то из него следует, что бензоилирование протекает независимо от образования, согласно кривой Фивега, соединения щелочи с целлюлозой ($2C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$). Это видно хотя бы из того факта, что целлюлоза связывает значительно большее количество бензоильных групп, чем это соответствует содержанию натрия в алкалицеллюлозе. Если хотят установить зависимость поглощения бензоильных групп от концентрации щелочи, то можно только указать на тот общий факт, что с увеличением концентрации щелочи волокно набухает (возможно вследствие образования соединения со щелочью), в результате чего облегчается реагирование в толще волокон.

Если исходить из этой точки зрения, то становится понятным и образование менее бензоилированных препаратов. Ост и Клейн показали, что в хлороформе растворимы только высокобензоилированные препараты (содержащие от 2 до 2,5 групп C_6H_5CO на одну группу $C_6H_{10}O_5$). Эти авторы показали, что и малобензоилированные продукты, например, такие, которые приблизительно отвечают по составу монобензоату, частично растворяются в хлороформе. Эти препараты, по Осту и Клейну, являются смесью целлюлозы с высокобензоилированными эфирами. К этому же выводу пришли Герцог и Лондберг,¹ которые растворяли бензоилированные продукты (более детальной характеристики этих продуктов — в отношении способа их получения, содержания бензоильных групп и т. д. — в этой работе не имеется) и определяли рентгенограмму оставшейся нерастворимой части продукта. Эта рентгенограмма оказалась вполне идентичной с рентгенограммой исходной целлюлозы.²

На основании этих работ мы можем заключить, что образование гомогенной монобензоилцеллюлозы является до сих пор недоказанным. Однако все же имеется возможность получения подобных монозамещенных эфиров целлюлозы при работе по методу Шоттен-Бауманна, так как, согласно последнему сообщению Кита, Сакурада и Накашима,³ они, работая при тех же условиях, получили частично замещенный эфир жирной кислоты и целлюлозы, при чем не прореагировавшая целлюлоза растворялась в медноаммиачном растворе. Очищенный подобным образом препарат вполне точно отвечал по составу моноэфиру и являлся повидимому гомогенным продуктом (гомогенным в отношении этерификации целлюлозы, но не в отношении положения эфирных групп в ее молекуле).

Таким образом, вопрос о возможности получения монобензоилцеллюлозы является еще не вполне выясненным.

Трибензоилцеллюлоза была получена Остом и Клейном⁴ по патенту Воля⁵ обработкой целлюлозы бензоилхлоридом и пиридином при $110-130^\circ$, при прибавке нитробензола в качестве растворителя образовавшегося эфира. Для полного бензоилирования является очень целесообразным работать с избытком бензоилхлорида по отношению к пиридину. Трибензоилцеллюлоза растворяется в нитробензоле и хлороформе; ее удельное вращение в растворе хлороформа $[\alpha]_D = +26^\circ$ до $+27^\circ$. Ост и Клейн считают, что эти эфиры частично содержат продукты гидролиза; однако это положение нуждается в проверке.

¹ R. Herzog и G. Lundberg, В. 57, 329 (1924).

² Этим выводам противоречат данные Кросса и Бивена (Researches I, 35), что монобензоат целлюлозы отделим от дибензоата, что монобензоат набухает в пиридине, феноле и нитробензоле и не изменяется при действии медноаммиачного раствора. Если бы в монобензоате имелось дело с смесью целлюлозы с ди- и трибензоатами, то становится непонятным, почему неизменяемая целлюлоза не будет растворяться в медноаммиачном растворе, как это и имеет место в случае получения не вполне этерифицированных эфиров жирных кислот (см. Кита и соотруавники, см. прим. 1 к стр. 279).

³ G. Kita, J. Sakurada и T. Nakaschima, Cellulose Industry, 2, стр. 30 (abstracts) (1926).

⁴ H. Ost и F. Klein, Z. Angw. 26, 440 (1913).

⁵ A. Wohl, D. R. P. 139 699 (1899); Z. Angw. 16, 285 (1903).

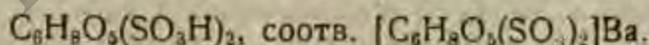
г) Эфиры угольной кислоты. Хейзер и Шнейдер¹ получили метилугольный эфир целлюлозы действием метилового эфира хлормуравьиной кислоты на растворимую в 8% NaOH „гидроцеллюлозу“ (целлюлозу А).² Этот эфир содержал приблизительно 2 группы COOCH₃ на 1 молекулу целлюлозы. Полученные препараты представляют из себя аморфные белые порошки, растворимые в пиридине, ледяной уксусной кислоте и хлороформе и нерастворимые в эфире, спирте, ацетоне и бензоле. При кипячении с водой эфир полностью омыляется, отщепляя угольную кислоту.

д) Эфиры серной кислоты. По вопросу об образовании сернокислых эфиров целлюлозы имеются обширные исследования Хенига и Шуберта,³ а также Штерна.⁴ Эти препараты получают растиранием волокон целлюлозы с охлажденной концентрированной серной кислотой, длительном стоянии раствора при низкой или при более высокой температуре и осаждением, после разбавления, в виде бариевых солей или непосредственно путем вливания сернокислого раствора в спирт. Согласно подробным исследованиям Хенига и Шуберта, после фракционирования, перевода бариевой соли в кальциевую и выделения свободной кислоты при кипячении с водой, получается действительно сернокислый эфир целлюлозы. Однако до настоящего времени не имеется никакого доказательства того, что полученный продукт представляет из себя настоящий эфир целлюлозы. Тот факт, что этот продукт обладает сравнительно большим положительным удельным вращением, говорит вполне определенно за то, что в данном случае мы имеем дело с частично гидролизированным препаратом. Все чистые препараты целлюлозы, за очень немногими исключениями (которые объясняются свойствами растворителя),⁵ обладают отрицательным удельным вращением.

При повторении этих опытов этерификации, которые имеют очень важное значение для разрешения некоторых вопросов, необходимо выработать такие условия этерификации, при которых не происходил бы гидролиз. На основании определения удельного вращения в медноаммиачном растворе можно уже и теперь решить вопрос о том, является ли целлюлоза, входящая в состав сернокислых эфиров, химически измененной или нет.

После растворения целлюлозы в серной кислоте требуется еще известное время для завершения процесса этерификации; это вытекает из того факта, что выделенный непосредственно после осаждения препарат содержит очень незначительное количество связанной серной кислоты. Эти препараты, названные Флехсигом⁶ „амилоидом“, являются, повидимому, скорее химически неизменной целлюлозой, которая приближается по своим внешним свойствам к целлюлозе, осажденной из других растворов.

Состав сернокислых эфиров, полученных при более низкой температуре и обладающих более низкими удельными вращениями в воде, приближается к соединению, содержащему на 1 группу C₆H₁₀O₅ 2 молекулы серной кислоты:



Результаты анализа, особенно полученные Штерном, согласуются с этой формулой. Бариевые соли получались в виде белого порошка. Особый интерес представляет тот факт, что при обработке концентрированных растворов большим избытком спирта они выпадают в кристаллическом состоянии. Препараты эти набухают при растворении; это явление заслуживает внима-

¹ E. Heuser и F. Schneider, B. 57, 1389 (1924).

² Ср. K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 125 и след. (1923); A. 442, 46 (1925); см. E. Heuser, Cell. 6, 110 (1925).

³ M. Hönig и St. Schubert, M. 6, 708 (1885); M. 7, 445 (1886).

⁴ A. Stern, J. Ind. 67, 74 (1895); более старые опыты с сернокислыми эфирами см. H. Brasconnot, A. Ch. [2], 12, 185 (1819); Blondeau de Carolles, A. 52, 412 (1844); J. pr. 32, 427 (1847).

⁵ Например, ацетилцеллюлоза обладает положительным вращением в ледяной уксусной кислоте.

⁶ E. Flechsig, H. 7, 528 (1882); M. Hönig и St. Schubert, M. 7, 463 (1886).

ния, если учесть, что кристаллы ацетил-, метил- и этилцеллюлозы также способны к набуханию.

В заключение необходимо указать, что целлюлоза этерифицируется также и многими другими кислотами, как, например, щавелевой,¹ фталевой,² ароматическими сульфокислотами,³ нафтеновыми кислотами⁴ и т. д. Однако все эти продукты до настоящего времени мало исследованы, а часть из них описана только в общих чертах.

Несколько лет тому назад Химической фабрикой Сандоц (Базель)⁵ получено частично этерифицированное волокно при действии р-толуолсульфохлоридом на целлюлозу, мерсеризованную в спиртовом растворе щелочи. После такой обработки волокно получало определенные свойства в отношении окрашивания, например, было значительно иммунизировано по отношению к субстантивным красителям; этот продукт применяется в технике под названием „имунизированное волокно“. Каррер и Верли⁶ обработали этерифицированную подобным образом пряжу аммиаком и получили препарат с незначительным содержанием азота (0,8—1%). Содержание азота в волокне они объясняли обменом толуолсульфогруппы на амидную, аналогично той реакции, которая была проведена Фрейденбергом в группе моносахаридов.

Впрочем, насколько мне известно, все эти эфиры не получили никакого практического значения.

4. Смешанные эфиры

Описано большое количество препаратов эфиров целлюлозы, в которых имеются два различных кислотных радикала, как, например, остатки азотной и серной кислоты, ацетильные и сернокислые группы, ацетильные и азотнокислые и т. д. Подобного рода смешанные эфиры имеют большей частью значение в качестве промежуточных продуктов при получении гомогенных эфиров, как, например, сульфонитраты при получении нитроцеллюлозы и сульфоацетаты при получении ацетилцеллюлозы,⁷ при чем вспомогательные кислоты, применяемые при получении гомогенных эфиров, сами принимают участие в этерификации целлюлозы. Как уже было указано на стр. 242, наличие небольших количеств подобных смешанных эфиров играет иногда важную роль в отношении устойчивости эфиров целлюлозы; так, например, наличие смешанных эфиров азотной и серной кислот уменьшает устойчивость нитроцеллюлозы, а присутствие смешанных эфиров серной и уксусной кислоты уменьшает стабильность ацетилцеллюлозы. Однородность всех описанных смешанных эфиров (в отношении распределения кислотных групп) является недоказанной.

Берль и Смитс младш.⁸ получили смешанные эфиры, содержащие 2,5%—5% азота и 33—48% уксусной кислоты, при действии смеси уксусного ангидрида и серной кислоты на колоксилин (с содержанием азота в 11,07%). Эти препараты легко растворимы в уксусном эфире и в ацетоне, менее легко в хлороформе и в смеси эфира и спирта. Растворы в хлороформе и ацетоне дают при испарении порошкообразный остаток; растворы же в уксусном эфире— „очень вязкие и прозрачные filmy“.⁹

Кроссом и Бивеном были также получены смешанные эфиры бензойной и уксусной кислот при действии уксусного ангидрида, а бензойной и

¹ J. Briggs, J. Ind. 31, 520 (1912).

² H. Levey, J. Ind. 12, 743 (1920).

³ D. R. P. 200, 334; G. Kita, T. Nakashima и J. Sakurada, Cell. Industry 2, 47 (abstracts) (1926).

⁴ G. Kita, T. Mazume, T. Nakashima и J. Sakurada, Cell. Industry 2, 5 (abstracts) (1926); Kunststoffe 16, 167, 199 (1926).

⁵ По Horn'y, D. R. P. 396 926.

⁶ P. Karrer и W. Wehrli, Z. Angw. 39, 1509 (1926).

⁷ H. Ost, Z. Angw. 32, 77, 89 (1919); Cross-Bevan, Res. II, 83 (1905—1910); J. Briggs, Farber—ztg. 24, 73 (1913).

⁸ E. Ber и W. Smith младш., B. 40, 903 (1907); ср. L. Lederer, D. R. P. 179 947 (1905)

⁹ О других технических важных свойствах см. оригинальные работы.

азотной кислот при действии смеси азотной и серной кислот на слабо-бензонлированную целлюлозу.¹

Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы. Работы шотландских химиков Пурди и Ирвина доказали, что водородные атомы гидроксильных групп в простых сахарах способны замещаться на алкильные радикалы. Много лет спустя эти методы были применены, повидимому без всякой связи с опытами Пурди и Ирвина, к высшим полисахаридам, дающим мицеллярные растворы, и, прежде всего, к целлюлозе. Алкилирование целлюлозы впервые описано в патенте Лейкса,² который получал, преимущественно, этилированные продукты при действии галоидных алкилов на щелочную целлюлозу. Немного позже был опубликован очень обширный патент Лиллиенфельда,³ по которому из природной целлюлозы и целлюлозы, растворимой в щелочах, получают различные простые эфиры целлюлозы при обработке различными алкилирующими веществами.

После работ Денхама и Удхоуза,⁴ занимавшихся разработкой лиллиенфельдовского патента, начинается систематическое изучение алкилированных продуктов Кновенагелем, Хейзером, Ирвином, Каррером и др. Кроме возможного технического значения, которое могли бы получить алкилированные продукты (к чему и стремятся патенты, взятые в этой области), алкилирование имеет и теоретическое значение, которое было впервые отмечено Денхамом и Удхоузом, так как при гидролитическом расщеплении алкилцеллюлозы и определении образовавшейся при расщеплении алкилированной глюкозы получается возможность, согласно методу определения строения Ирвина-Хеуорзса, сделать заключение о строении целлюлозы.

В то время, как при осторожном омылении сложных эфиров целлюлозы имеется возможность определения отношения регенерированной целлюлозы к природной целлюлозе волокна (см. стр. 260), при работе с простыми эфирами целлюлозы омыление подобных соединений невозможно произвести без гидролиза. Это обстоятельство необходимо отметить еще потому, что нужно учитывать тот факт, что наиболее успешное алкилирование происходит при применении концентрированных щелочей при температуре в 50—55°, при чем наряду с алкилированием могут происходить и другие изменения, как, например, перемещение кислородных мостиков. Таким образом, выяснение отношения простых эфиров к целлюлозе волокна является невозможным. Мы можем только предполагать на основании аналогии, что, повидимому вторичных изменений при алкилировании не происходит и что различие внешних свойств алкилированных продуктов можно объяснить совершенно так же, как, например, объясняется различие внешних свойств различных ацетатов целлюлозы (см. стр. 259). Точное суждение о простых эфирах целлюлозы сделалось возможным на основании наблюдения Гесса и Пихлмейера,⁵ что очищенная триметилцеллюлоза может быть получена в кристаллах. Характер этих кристаллов и их отношение к растворителям настолько схожи со свойствами кристаллической триацетилцеллюлозы, что это обстоятельство может служить подтверждением высказанного выше предположения о сущности алкилированных продуктов.

Трудность получения полностью этерифицированных продуктов при действии хлорангидридов кислот на щелочную целлюлозу имеет место и при

¹ Cross-Bevan, Res. I, 37, 38.

² O. Leuchs, D. R. P. 322 586 (1912).

³ L. Lilienfeld, Oe. P. 78 217 (1916); A. P. 1 188 376 (1916).

⁴ W. Denham и H. Woodhouse, Soc. 103, 1733 (1913); 105, 2357 (1914); W. Denham Soc. 119, 81 (1921).

⁵ K. Hess и Pichlmayr, A. 450, 29 (1926).

алкилировании. Также и при алкилировании работают в сильно щелочной среде, при чем целлюлоза сначала набухает но с увеличением содержания алкильных групп способность к набуханию уменьшается. Раньше казалось невозможным ввести в целлюлозу, согласно теории, 3 алкильных группы и получить продукт с соответствующим содержанием алкила. Так, например, Денхам и Удхоуз, Ирвин и Хирст,¹ а также Каррер² могли получить эфир целлюлозы с содержанием только 42—43% метоксильных групп, в то время как при наличии трех метоксильных групп содержание метоксила должно составлять 45,57%. Совершенно очевидно, что эта трудность объясняется причинами, о которых подробнее сказано на стр. 279 и 280 и при учете которых Гесс и Вельтциен³ получили, в конце концов, продукт с теоретическим содержанием метоксильных групп.

Неожиданной является способность метиловых эфиров целлюлозы растворяться в холодной воде и выделяться при нагревании растворов. Это наблюдение, приведенное уже Лилиенфельдом в его патенте, применимо также и для полностью метилированного препарата Гесса и Вельтциена (особенно для его хорошо кристаллизуемых форм). Оно применимо также и к препаратам, полученным при большем или меньшем сохранении волокнистой структуры, с той только разницей, что скорость растворения, в зависимости от условий работы, может оказаться значительно уменьшенной.⁴ Отрицательное влияние повышения температуры, наблюдаемое также и у других алкилированных сахаристых веществ, объясняется, по видимому, тем обстоятельством, что растворимость основывается на образовании гидратного соединения,⁵ которому благоприятствует более низкая температура.

а) Триметилцеллюлоза

Наибольший научный интерес представляют полностью замещенные препараты, которые, по видимому, являются однородными. Они получают при действии диметилсульфата на щелочную целлюлозу при температуре в 50—55°, при чем при реакции необходимо заботиться о хорошем перемешивании. При работе с природным волокном, волокнистая структура сохраняется при подобной обработке даже и в том случае, когда вследствие механической обработки волокно кажется под микроскопом сломанным и значительно укороченным. Содержание метоксильных групп в первоначально выделенном сыром продукте составляет около 43—44%. При растворении в ледяной воде удаляются небольшие примеси менее метилированных продуктов; очищенный препарат содержит теоретическое количество метоксильных групп и хорошо кристаллизуется из смеси хлороформа и спирта, лучше всего при медленном концентрировании при 30°.

Чистая триметилцеллюлоза обладает следующими удельными вращениями: в воде $[\alpha]_D^0 = -18,44^\circ$; в хлороформе $[\alpha]_D^{20} = -4,3^\circ$; в пиридине $[\alpha]_D^{20} = -5,08^\circ$; в бензоле $[\alpha]_D^{20} = -18,5^\circ$; в ледяной уксусной кислоте $[\alpha]_D^{20} = -9,8^\circ$.

Кристаллизация. Гесс и Пихлмейер наблюдали, что при повторном осаждении полностью прометилованной целлюлозы петролейным эфиром из бензольного раствора получается белоснежный, рыхлый порошок, который выкристаллизовывается из смеси хлороформа и спирта (1:1) при медленном испарении растворителя в виде звездочек и иголок, показывающих явление двойного лучепреломления в поляризационном микроскопе. Эти препараты

¹ J. Irvine и E. Hirst, *Sos.* 123, 529 (1923); ср. также E. Heuser и W. Neuenstein, *Cell.* 4, 94, 105 (1922).

² P. Karrer и K. Nishida, *Helv.* 7, 363 (1924); P. Karrer и Th. Lieser, *Cell.* 7, 1 (1926).

³ K. Hess и W. Weltzien, *A.* 442, 47 (1925); см. также K. Hess и H. Pichlmayr *A.* 450, 37 (1926).

⁴ K. Hess и H. Pichlmayr, *A.* 450, 31 (1926).

⁵ K. Heuser и Neuenstein, *Cell.* 3, 94 (1922); K. Hess и W. Weltzien, *A.* 435, 78 (1923).

⁶ Получение этих продуктов подробно описано у K. Hess и W. Weltzien, *A.* 435, 81 (1923); *A.* 442, 54 (1925); K. Hess и H. Pichlmayr, *A.* 450, 31, 35 (1926).

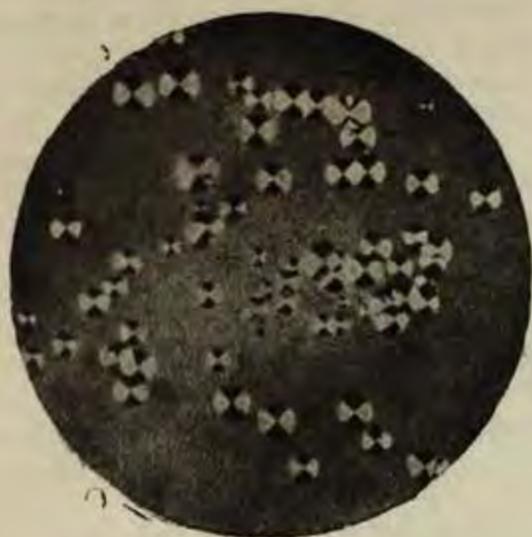


Рис. 78 (увелич. 1 : 100).



Рис. 79 (увелич. 1 : 100).



Рис. 80 (увелич. 1 : 100).



Рис. 81 (увелич. 1 : 300).

Рис. 78, 79, 80 и 81. Кристаллизация триметилцеллюлозы по Гессу и Пихлмейеру.

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.uraic.ru/>

КНИГОХРАНИЛИЩЕ
ОБЛ. ЦСБ СОУНЬ
г. СВЕРДЛОВСК

вполне кристалличны. При повторных кристаллизациях удельные вращения метилцеллюлозы в различных растворителях не изменяются, — это доказывает, что в данных препаратах мы имеем дело с очень однородной метилцеллюлозой. Если осаждение из раствора происходит очень быстро, то продукт получается в виде двоякопреломляющих сферолитов, изображенных на снимке рис. 78, в других же случаях — в формах рис. 79 и 80. При очень осторожной работе можно получить продукт и в виде ясных иголок, изображенных на снимке рис. 81. Кристаллические препараты, полученные из регенерированной целлюлозы (целлюлоза А, вискозный и медноаммиачный шелк) и из естественной целлюлозы, обладают совершенно одинаковым удельным вращением.

Отношение к растворителям. Триметилцеллюлоза легко растворяется в воде, в пиридине, хлороформе, тетрахлорэтаноле, бензоле, ледяной уксусной кислоте, уксусных эфирах и в смеси хлороформа и спирта. Она нерастворима в эфире, в холодном спирте и в горячей воде; растворяется в горячем спирте, горячем растворе этилового эфира бензойной кислоты, малоновом эфире и амилацетате. В то время, как триметилцеллюлоза осаждается при охлаждении из теплых спиртовых растворов в виде рыхлых хлопьев, горячие

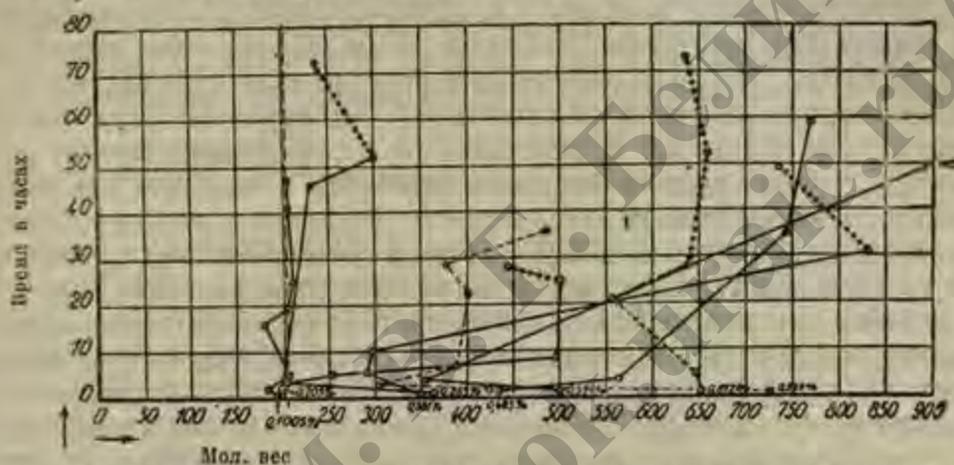


Рис. 82. Определение молекулярного веса триметилцеллюлозы в ледяной уксусной кислоте (вакуум-аппарат).

растворы в бензойном эфире, амилацетате и др. затвердевают в виде плотных студней. Триметилцеллюлоза обладает хорошо выраженной способностью к образованию фильм. При испарении растворителей получают прозрачные фильмы, растворимые в воде.

Определения вязкости растворов триметилцеллюлозы до сих пор не проведены.

Определение молекулярного веса в воде было произведено Гессом и Вельтциеном¹ для продукта, содержащего три метильных группы. Наблюдавшиеся понижения точки замерзания зависели в очень значительной степени от концентрации раствора и, с другой стороны, от «степени созревания» растворов. Это явление объяснялось авторами сильно изменяющейся степенью ассоциации в растворах; поэтому в водных растворах нельзя вполне точно определить нижний предел молекулярного распределения (наименьшую величину частицы целлюлозы). При работе с очень разбавленными водными растворами (для этой цели применяются полностью метилированные и выкристаллизованные препараты) до сих пор не получено достаточно надежных результатов для суждения о наименьшем молекулярном весе целлюлозы.² Совершенно так же протекает растворение триметилцеллюлозы в ледяной уксусной кислоте, однако эти растворы являются более пригодными для определения наименьшей величины растворенной молекулы. При концентрации от 0,1 до 0,6% триметилцеллюлоза растворяется мономоле-

¹ K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 80 (1923).

² Неопубликованные опыты Stahn'a.

кулярно, т. е. в виде триметилглюкозана, при чем по истечении нескольких дней и в этом случае наблюдаются те же явления старения, что и в водном растворе (рис. 82).

Растворы триметилцеллюлозы в ледяной уксусной кислоте обладают совершенно теми же свойствами, что и соответствующие растворы ацетилцеллюлозы (см. стр. 269 и 270).

Хейзер и Химер¹ детально исследовали влияние предварительной обработки целлюлозы на молекулярный вес метилированных продуктов в водных растворах. В качестве исходного продукта применялись очищенные натуральные волокна (хлопок), медный шелк, вискозный шелк, целлюлоза, регенерированная из ацетилцеллюлозы (ацетилцеллюлоза А) и гидроцеллюлоза, приготовленная по Кювенателю и Бушу. Полученные метилцеллюлозы содержали 32—39% метоксильных групп, т. е. являлись низкометилированными целлюлозами. Молекулярный вес полученных продуктов уменьшался с увеличением интенсивности предварительной обработки целлюлозы, так что например, метилцеллюлоза, полученная из медноаммиачного шелка, обладала вдвое меньшим молекулярным весом по сравнению с метилцеллюлозой, полученной из естественного волокна, а метилцеллюлоза из гидроцеллюлозы обладала в десять раз меньшим молекулярным весом, чем метилированное естественное волокно. Из этих наблюдений можно вывести заключение (и оно является правильным для всех целлюлозных препаратов), что степень дисперсности растворов различна в зависимости от предварительной обработки и увеличивается с увеличением ее интенсивности. Подобное заключение вытекает и из многократных измерений вязкости различных целлюлозных растворов (см. стр. 208/209, 222, 247 и 268/269). Точка зрения Хейзера, что его наблюдения являются количественным выражением процесса деполимеризации целлюлозы, по моему мнению не вполне отвечает действительности.² Всякое существенное заключение, сделанное на основании этих опытов, является не вполне доказанным в виду недостаточного химического контроля степени однородности препаратов, прежде всего препаратов, подвергнутых интенсивной предварительной обработке. Гидроцеллюлозы, применяемые для исследования, содержат, по видимому, значительные количества продуктов гидролиза;³ различные примеси изменяют свойства раствора в отношении увеличения степени его дисперсности, так что наблюденное Хейзером и Химером понижение температуры замерзания не дает количественного указания о процессе деполимеризации целлюлозы. Имеется и другое существенное возражение, которое заключается в том, что авторы не учитывали изменения величины частиц с изменением концентрации и изменения первоначальной степени дисперсности при процессе старения. В противоположность утверждению Хейзера и Химера,⁴ что «криоскопические определения подобных препаратов в воде дают постоянный молекулярный вес, независящий от концентрации раствора», опыты показали, что один и тот же разбавленный водный раствор обладает сильно меняющимися криоскопическими свойствами, так как в некоторых случаях вообще не наблюдалось понижения точки замерзания, а в других случаях наблюдалось понижение, отвечающее меньшему молекулярному весу. Наконец, при криоскопических определениях необходимо учитывать, что определенные понижения точки замерзания не соответствуют однородной дисперсности раствора, но что они представляют из себя только средние значения (средний молекулярный вес). Вполне возможно и даже вероятно, что наблюденные понижения точки замерзания отвечают молекулярно растворенным частичкам, которые имеются в растворе наряду с менее диспергирован-

¹ E. Heuser и N. Hiemer, Cell. 6, 127 (1925); см. также E. Heuser и W. Neuenstein, Cell. 3, 89, 101 (1922); E. Heuser и G. Jaume, B, 56, 1242 (1923).

² K. Hess, Z. El. Ch. 31, 613 (1925); выводы, сделанные позднее Хейзером и Химером [Z. El. Ch. 32, 47 (1926)] не опровергают наших возражений.

³ См. опыты K. Hess и W. Weltzien, A. 435, стр. 126 (1923).

⁴ E. Heuser и N. Hiemer, l. c., стр. 128.

ными частицами (последние не влияют на понижение точки замерзания). На основании вышеприведенных соображений мы считаем, что точное определение состояния растворов дериватов целлюлозы, если исходить из одних только криоскопических измерений, без детального коллоидо-химического исследования раствора, является невозможным. Исключение представляют определения в ледяной уксусной кислоте (при определенных концентрациях). В этом случае происходит практически полное молекулярное растворение.¹

Гидролиз триметилцеллюлозы

Для выяснения вопросов строения целлюлозы имеет важное значение гидролитическое расщепление триметилцеллюлозы. Денхам и Удхоуз² впервые получили 2, 3, 6-триметилглюкозу, при гидролизе менее метилированных препаратов; в дальнейшем она была получена, с теоретическим выходом, при гидролизе почти полностью метилированного продукта,³ а затем и при гидролизе полностью метилированного препарата.⁴ Этот процесс протекает лучше всего при работе по методу Ирвина и Хирста с раствором соляной кислоты в метиловом спирте, при чем сначала получается метилглюкозид. О выводах, касающихся строения целлюлозы, см. главу V.

б) Триэтилцеллюлоза

Для этилцеллюлозы были также сначала получены препараты, содержащие меньше 3 этильных групп на одну группу $C_6H_{10}O_5$. Препараты, содержащие 2—2,5 этильных групп, получают при работе по патенту Лейхса,⁵ по которому действуют хлористым этилом на щелочную целлюлозу при температуре в 120° , в закрытых автоклавах с мешалкой. В качестве исходного материала применяется целлюлоза волокна (хлопок, древесная целлюлоза), целлюлоза, обращенная в ил (totgemahlene), и ацетилцеллюлоза, сохранившая волокнистую структуру. Препараты, получающиеся в виде зерен, полностью растворяются в ацетоне и дают хорошие пленки. Полученные таким образом препараты содержат обычно 2 группы OC_2H_5 на 1 группу C_6 .

Мнение,⁶ что при такой обработке достигается предел этилирования, оказалось ошибочным. Гесс и Мюллер⁷ получили при действии диэтилсульфата на целлюлозу, работая по методу, примененному Гессом и Вельциеном для полного (исчерпывающего) метилирования целлюлозы, продукт, содержащий, в соответствии с теорией, 3 группы OC_2H_5 на 1 группу C_6 . После осаждения полученного продукта водой из раствора в смеси ледяной уксусной кислоты и метилового спирта получался препарат, который так же, как триметилцеллюлоза, мог быть выкристаллизован из бензольного раствора (см. рис. 83—85). Триэтилцеллюлоза кристаллизуется в виде маленьких иголок, показывающих в поляризационном микроскопе явление двойного лучепреломления. Триэтилцеллюлоза одинаково хорошо получается из целлюлозы А, вискозного шелка, медного шелка и из натурального волокна, например, из хлопка.⁸ Удельные вращения для всех препаратов пол-

¹ См. K. Hess, G. Schultze и R. Stahn, A. 448, 99 (1925); 450, 33 (1926); 455, 81 (1927).

² W. Denham и H. Woodhouse, Soc. 103, 1735 (1913); 105, 2357 (1914); 111, 244 (1917); 119, 18 (1921).

³ J. Irvine и E. Hirst, Soc. 123, 529 (1923).

⁴ K. Hess и W. Weltzien, A. 442, 49 (1923).

⁵ O. Leuchs, D. R. P. 322 585; L. Lilienfeld, F. P. 447 974 (1913); ср. также K. Hess, W. Wittelsbach и E. Messmer, Z. Angw. 34, 449 (1921) и диссертацию Wittelsbach, Karlsruhe (1921), в которой приведены многочисленные опыты этилирования и дано детальное описание применяемых автоклавов.

⁶ K. Hess, W. Wittelsbach и E. Messmer, Z. Angw. 34, 450 (1921).

⁷ K. Hess и A. Müller, A. 455, 205 (1927).

⁸ K. Hess и A. Müller, еще не опубликовано.

ностью совпадают и равняются: в бензоле $[\alpha]_D^{20} = +26,1^\circ$; в пиридине $[\alpha]_D^{20} = +49,1$; в хлороформе $[\alpha]_D^{20} = +24,4^\circ$; в ледяной уксусной кислоте $[\alpha]_D^{20} = +11,5^\circ$.

Триэтилцеллюлоза, в отличие от триметилцеллюлозы, нерастворима ни в теплой, ни в холодной воде. Она легко растворяется на холоду в хлороформе, бензоле, толуоле, ксилоле, ледяной уксусной кислоте, ангидриде уксусной кислоты, уксусном эфире, этиловом эфире бензойной кислоты, диоксане, лигроине и петролейном эфире.

Несмотря на то, что триэтилцеллюлоза кристаллична, при испарении ее растворов в бензоле или уксусном эфире образуются эластичные пленки, но худшего качества, чем пленки, полученные из менее этилированных продуктов. Во всяком случае большой интерес представляет тот факт, что подобного рода кристаллизующиеся препараты способны образовывать при известных условиях пленки.

По своим химическим свойствам триэтилцеллюлоза близко примыкает к триметилцеллюлозе. Ее растворы в ледяной уксусной кислоте показывают те же явления диссоциации и ассоциации, как и триметилцеллюлоза,¹ что подтверждает и в этом случае наличие характера глюкозана у всех до сих пор исследованных препаратов. При действии соляной кислоты в растворе этилового или метилового спирта, триэтилцеллюлоза почти количественно превращается в соответствующие глюкозиды, образуя хорошо кристаллизующуюся триэтилглюкозу,² которая, по аналогии с полученной из триметилцеллюлозы 2, 3, 6-триметилглюкозой, имеет повидимому строение 2, 3, 6-триэтилглюкозы.

в) Трифенилметилловые эфиры

Гельферих и Кестер³ получили при действии трифенилхлорметана на регенерированную из ксантогеновых растворов целлюлозу (в пиридиновом растворе при температуре 200°) трифенилметилловый эфир, содержащий на одну группу $C_6H_{10}O_5$ 1 группу $(C_6H_5)_3C$. Полученный эфир растворяется в пиридине, хлороформе и бромформе, образуя вязкие растворы, и набухает при действии сероуглерода, тетрачлорэтана, этилового эфира бензойной кислоты и уксусного ангидрида. Из этого соединения группа трифенилметила легко отщепляется при действии хлороформа, содержащего соляную кислоту, в виде трифенилметилхлорида; при действии же водного раствора соляной кислоты отщепляется в виде карбинола, при чем одновременно регенерируется целлюлоза.

г) Простые эфиры целлюлозы и гликолевой кислоты

По патенту целлюлоидной фабрики в Эйленбурге⁴ монохлоруксусная кислота реагирует при комнатной температуре с щелочной целлюлозой, образуя эфир гликолевой кислоты и целлюлозы, растворимый в щелочах. По Чаудри,⁵ продукт реакции содержит обычно от одного до двух радикалов гликолевой кислоты на 1 группу $C_6H_{10}O_5$. При повторном действии щелочи и хлоруксусной кислоты получается продукт, содержащий три группы гликолевой кислоты на 1 группу $C_6H_{10}O_5$. Из выпадающей вначале Na соли эфирокислоты можно выделить свободную кислоту, путем осаждения спиртом из кислого раствора. Беззольные препараты до сих пор удавалось получить только для

¹ К. Hess и L. Roudolf, из неопубликованного сообщения.

² Та же этилглюкоза образуется и при гидролизе менее этилированных целлюлоз, см. К. Hess, W. Wittelsbach и E. Messmer, Z. Angw. 34, 453 (1921); см. также К. Hess и G. Salzmann, A. 445, 111 (1925).

³ В. Heflerich и H. Koester, B. 57, 587 (1924).

⁴ Jansen, D. R. P. 332 203 (1921).

⁵ J. Chowdhury, Bio. 148, стр. 76 (1924).

менее алкилированной целлюлозы. В имеющихся патентах и в работе Чаудри отмечено, что целлюлозу можно алкилировать при действии хлорпроизводных также и других жирных кислот.

Продукт взаимодействия целлюлозы с хлорацетилхлоридом описан Барнетом.¹ Однако, полученный продукт охарактеризован слишком недостаточно, а реакция описана слишком кратко, для того, чтобы можно было составить ясное представление о продукте реакции.

IV. Химическое расщепление целлюлозы

1. Историческое развитие и разъяснение основных понятий

При изучении химического расщепления целлюлозы необходимо принимать во внимание форму и физическое состояние целлюлозы, также как мы это делали при исследовании реакций, в которых участвуют ее ОН-группы; и в этом случае физическое состояние целлюлозы имеет решающее влияние на течение реакции (ср. стр. 213). На ряду с влиянием первоначального физического состояния целлюлозы на течение реакций химического распада, необходимо еще особенно учитывать изменение физического состояния, происшедшее во время самой реакции под влиянием реакционной среды. Долгое время не умели различать физически измененную целлюлозу от продуктов химического воздействия.

В настоящее время, когда мы яснее понимаем эти процессы, мы можем сказать, что одной из труднейших задач химии целлюлозы было не только определение границ начала химического воздействия, но и правильное формулирование самого вопроса. По примеру химии сахаристых веществ, казалось несомненным, что причиной всякого изменения свойств целлюлозы является изменение ее химической структуры, поэтому на этот вопрос не обращали достаточно серьезного внимания.

В течение 50 лет существовало представление о гидроцеллюлозе, как о химическом индивидууме, получающемся из волокнистой целлюлозы в результате изменения химической структуры. На ряду с этим принималось существование целого ряда гидратцеллюлоз, которым приписывались самые противоречивые свойства; эти производные считались продуктами превращения, получающимися тоже при реакциях химического распада,—но иного порядка, чем реакции образования гидроцеллюлозы. Многочисленные препараты, полученные при действии различных окислителей, считались одними и теми же окисленными производными; возникновение их объяснялось определенным изменением химической структуры, происшедшим в результате окисления.

Лишь после того, как научились точно различать продукты изменения физических свойств от продуктов химической реакции, началось успешное проникновение в необозримую область химического распада целлюлозы; одновременно была дана возможность разрешения структурных проблем.

Гидро- и гидратцеллюлозы, а также оксидцеллюлозы являются различными формами бросающегося в глаза изменения волокнистого материала в результате взаимодействия целлюлозы с какими-нибудь реактивами. Понятия гидро-, гидрат- и оксидцеллюлозы имеют очень большое значение в химии целлюлозы. Поэтому будет полезно до систематического обсуждения реакций расщепления целлюлозы ознакомиться с развитием этих понятий и с тем, какое объяснение давали этим изменениям волокон в различные времена. Экспериментальная обработка привела наконец к весьма надежному методу определения степени химической деструкции гидро-, гидрат- и оксидцеллюлозы и к установлению взаимоотношений этих форм распада с неизменной целлюлозой волокна. Нижеследующее краткое историческое описание содержит

¹ W. Barnett, J. Ind. 40, 253 (1921); реф. Cell. 3, 98 (1922).

также определение понятий гидро-, гидрат- и оксигеллюлозы; в связи с этим описанием мы приняли другое распределение материала, отличающееся от обычного.

Гидроцеллюлоза

Уже давно в интересах текстильной промышленности было обращено внимание на некоторые изменения хлопковых волокон. Действие разведенных кислот на целлюлозу проявляется в значительном изменении физических свойств¹ волокон: крепости, эластичности и т. п. При отбелке тканей материал неоднократно приходит в соприкосновение с кислотами, поэтому понятен интерес текстильщиков к исследованию ослабления волокон и к отысканию причин ослабления; к тому же ослабление волокон уже давно было использовано практически—для удаления хлопка из смешанных хлопчатобумажно-шерстяных тканей, которые подвергали действию разведенных кислот (карбонизации).²

Действие кислот на целлюлозу впервые более подробно исследовал Жирар³ в 1875 г. Жирар провел ряд систематических опытов по изучению действия водных растворов кислот на препараты целлюлозы и нашел зависимость превращения целлюлозы в продукты с определенными свойствами от концентрации кислот, от времени взаимодействия, температуры и проницаемости препарата целлюлозы кислотной смесью. Жирар приводит следующие оптимальные условия образования продукта превращения, названного им „веществом в чистом виде“: обработка в течение 12 часов предварительно очищенной хлопковой кардной ленты 55% серной кислотой, промывка водой до полного удаления серной кислоты, сушка при низкой температуре. Жирар обратил внимание на то, что полученный препарат сохраняет волокнистое строение исходного материала, которое исчезает лишь при растирании вещества. На основании результатов анализа он принял состав $C_{12}H_{22}O_{11}$, отличающийся от состава целлюлозы ($C_{12}H_{20}O_{10}$) присоединением элементов воды. Так как присоединенная молекула воды не отщепляется при сушке, то Жирар пришел к убеждению, что вода связана химически и поэтому он назвал полученное вещество гидроцеллюлозой. Жирар предполагал, что полученное вещество является первой ступенью химического превращения целлюлозы в глюкозу; убыль в весе, наблюдаемую при превращении целлюлозы в гидроцеллюлозу, он объяснил частичным образованием глюкозы.

Другим способом, который, согласно Жирару, приводит к тому же веществу, и который с течением времени приобрел большое значение, является действие значительно более разведенных кислот⁴ (напр. 3%): пропитанную такой кислотой целлюлозу сушат на воздухе после сильного отжатия между листами фильтровальной бумаги и затем подвергают нагреванию в закрытой склянке. Именно этот способ получения гидроцеллюлозы привел Жирара к мысли, что вышеупомянутые повреждения текстильных волокон в процессе отбелки объясняются образованием гидроцеллюлозы. Он предполагал, что превращение в гидроцеллюлозу и связанное с этим появление хрупкости волокон объясняется неполной отмывкой из волокнистого материала оставшейся кислоты или последующим образованием кислоты при хранении товара (напр. серной кислоты из сернистой кислоты при отбелке, или соляной кислоты из гипохлоритов).

Технически важный процесс пергаментирования бумаги при помощи кислот Жирар объяснял также образованием гидроцеллюлозы в виде наружного слоя поверх неизменной основной волокнистой массы.

¹ J. Kolb, Bl. M. 30, 922 (1868), реф. Schwalbe, стр. 55.

² G. Kober, англ. пат. 1853; J. A. Barral и Salvétat, C. r. 81, 1189 (1875); A. ch. [5] 9, 129 (1876).

³ A. Girard, C. r. 81, 1105 (1875); C. r. 89, 170 (1879); A. ch. (5) 9, 116 (1876); 24, 337 (1881), реф. B. 14, 2834 (1881), ср. J. B. Dumas, C. r. 23, 774 (1846); Barral и Salvétat A. ch. (5) 9, 129 (1876).

⁴ A. Girard, C. r. 80, 1322 (1879); реф. B. 12, 2085 (1879).

Влияние работ Жирара было исключительно велико и продолжительно, что особенно ясно теперь, по прошествии более 50 лет. Это объясняется, во первых, весьма убедительными опытами Жирара, и, во-вторых, очень простым объяснением процесса, которого было совершенно достаточно для потребностей техники и которое помогло устранить экономически вредное явление порчи волокнистого материала.

В течение нескольких десятилетий после Жирара все исследования в области гидроцеллюлозы носили главным образом описательный характер: определяли зависимость степени ослабления волокон от концентрации кислоты с химико-текстильной точки зрения и поглощение различных кислот хлопчатобумажной тканью,¹ или же изучались различные формы гидроцеллюлозы в зависимости от изменения условий реакции.² Лишь после 1905 г. начались попытки более глубокого проникновения в сущность природы гидроцеллюлозы; при этом были подвергнуты исследованию оба основных вопроса: о составе гидроцеллюлозы и об ее однородности.

До новейшего времени все исследователи гидроцеллюлозы в основном стояли на точке зрения Жирара и считали, что гидроцеллюлоза является однородным соединением. Это проявлялось в непрекращавшихся попытках анализировать препараты гидроцеллюлозы, полученные различными способами, и в желании вывести на основании данных анализа элементарную формулу. Исследования эти привели к принятию существования не одной гидроцеллюлозы, как предполагал Жирар, а различных гидроцеллюлоз (в зависимости от способа их получения).³ Различные авторы приписывали гидроцеллюлозе следующие элементарные формулы:

Жирар: $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$,

Бюттнер и Нейман: ⁴ $(C_6H_{10}O_5)_3H_2O$, $(C_6H_{10}O_5)_4H_2O$, $(C_6H_{10}O_5)_5H_2O$;

Ост: $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$.⁵

Существенное наблюдение, на которое впоследствии, к сожалению, было обращено слишком мало внимания, сделали Г. и В. Осты:⁶ полученные ими результаты показывают с несомненностью, что состав препаратов гидроцеллюлозы вообще не отличается от состава целлюлозы, если анализируемое вещество предварительно тщательно высушено. Все же Ост считал, что полученные ими вещества являются продуктами гидролиза целлюлозы, образующимися из нее присоединением воды с возникновением альдегидных групп, так как свойства их значительно отличались от свойств природной целлюлозы. Но он принимал, что в этих продуктах на 1 молекулу воды приходится не незначительное число $C_6H_{10}O_5$ -групп, как это предполагалось раньше, а гораздо большее число их, больше 20; таким образом количество поглощенной воды лежит уже в пределах ошибки аналитического определения. Эта точка зрения основывалась главным образом на значительно большей восстановительной способности относительно фелинговой жидкости,⁷ по сравнению с целлюлозой; это отличие считалось Швальбе⁸ особенно характерным для гидроцеллюлозы.

¹ C. Koechlin, Bl. M. 55, 546 (1881), реф. Schwalbe, стр. 58; Ch. Z. 12, 546 (1888); G. Witz Bull. Rouen 10, 438 (1882); 11, 169 (1883), реф. Schwalbe, стр. 58. E. Knecht, Ch. Z. 12, 1173 (1888); L. Vignon, C. r. 110, 909 (1890), далее C. r. 143, 550 (1906); Rev. gen. Matières colorantes, Teinture etc. 11, 15 (1907).

² J. A. Poumarède и L. Figuiet, C. r. 23, 918 (1846); A. 54, 387 (1848); E. Blondel, Bull. Rouen 10, 471 (1882), реф. Schwalbe, стр. 58; Ch. E. Guignet, C. r. 108, 1258 (1889), ср. гл. о регенерации конц. кислот, E. Flechsig, вып. 7, 523 (1882/1883).

³ H. Ost, Z. Angw. 19, 994 (1906); G. Büttner и J. Neuman, Z. Angw. 21, 2611 (1908); C. G. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2166 (1907).

⁴ G. Büttner и J. Neuman, Z. Angw. 21, 2610 (1908); 22, 585 (1909).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 19, 994 (1906).

⁶ H. Ost, A. 398, 315, 319 (1913); ср. C. G. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2167 (1907); Z. Angw. 22, 156 (1909); См. A. L. Stern, Soc. 85, 336 (1904); Stein, Diss. Dresden 1911.

⁷ H. Ost, A. 398, 320 (1913).

⁸ C. G. Schwalbe, B. 40, 1348 (1907); Z. Angw. 20, 2166 (1907).

Через два года после открытия практического совпадения состава гидроцеллюлозы и целлюлозы последовало второе, не менее важное открытие, а именно доказательство химической неоднородности препаратов гидроцеллюлозы.¹

Основываясь на старых наблюдениях Жирара² о переходе в раствор восстанавливающих веществ при кипячении гидроцеллюлозы с водой (Жирар объяснял это явление вторичным разложением гидроцеллюлозы водой или кислородом воздуха) — Хаузер и Герцфельд³ нашли, что можно свести на нет восстановительную способность гидроцеллюлозы экстрагированием препаратов горячей водой. При этом в воде можно открыть присутствие восстанавливающих веществ.

Разделение гидроцеллюлозы Жирара на растворимые в воде вещества и нерастворимый остаток, обладающий слабовосстанавливающими свойствами, доказывает по мнению Хаузера и Герцфельда, что гидроцеллюлоза является веществом неоднородным. Оптические свойства нерастворимой в воде части (двойное лучепреломление), а также вид волокна под микроскопом после обработки кислотой и экстрагирования водой (видно ясное разрушение поверхности волокна)⁴ привели Хаузера и Герцфельда к убеждению, что гидроцеллюлоза Жирара состоит из неизменной целлюлозы хлопка, которая на поверхности покрыта продуктами химического распада. В экстракте горячей воды можно доказать присутствие глюкозы по образованию озаона; поэтому авторы предполагают, что в продуктах распада содержится глюкоза, но не исключают возможности содержания в этих продуктах наряду с глюкозой также декстриноподобных веществ.

Значительные изменения физических свойств волокна, наблюдаемые при превращении целлюлозы в гидроцеллюлозу, авторы пытались объяснить тем, что клейстероподобные продукты распада заполняют поры эластичных волокон; при высыхании эти продукты затвердевают, что и является причиной хрупкости, а также изменения других физических свойств полученного материала. Это объяснение было впоследствии подтверждено Швальбе и Беккером.⁵ При кипячении с известковой водой им удалось настолько удалить расщепленные составные части гидроцеллюлозы, что оставшаяся часть уже не отличалась в смысле восстановительной способности от целлюлозы. Результаты исследования Хаузера и Герцфельда находятся также в полном согласии с рентгеноскопическим изучением гидроцеллюлозы.⁶

На рис. 86—90 хорошо видно поверхностное разрушение волокна при образовании гидроцеллюлозы; на рис. 86 приведено для сравнения изображение⁷ неизмененного хлопкового волокна (Венемэкер—Кливленд, погруженное в кедровое масло между двумя скрещенными николями). На рис. 87 показаны те же волокна после 4-дневного действия влажного хлористоводородного газа. Микроскопическое изображение не показывает каких-либо изменений; в то же время препарат приобретает все типичные свойства гидроцеллюлозы (ломкость, растирание в порошок между пальцами, золотисто-желтое окрашивание раствора при нагревании с разведенным едким натром, восстановление фелинговой жидкости). На рис. 89 и 90 показаны волокна, содержащие гидроцеллюлозу, после обработки 10% NaOH (24 часа при комнатной температуре, затем промывка водой) и помещенные различно относительно скрещенных николей. На рис. 88 приведено для сравнения изображение неизмененного волокна, также после 24-часовой обработки 10% раство-

¹ Ср. напротив у Н. Ost и R. Bretschneider, Z. Angw. 34, 422 (1921).

² A. Girard, C. r. 81, 1105 (1875).

³ O. Hauser и H. Herzfeld, Ch. Z. 39, 690 (1915); Ср. Harrison, Soc. Dy. 28, 224, (1912); ср. F. Z. 1913, стр. 196.

⁴ См. диссертацию W. Neithöfel, Berlin 1914, стр. 26, 31, выполненную по инициативе O. Hausera.

⁵ C. G. Schwalbe и E. Becker, J. pr. 100, 19/23 (1920).

⁶ R. O. Herzog, № 12, 957 (1924).

⁷ K. Hess и C. Trogus, до сих пор не опубликовано.



Рис. 83.



Рис. 84.

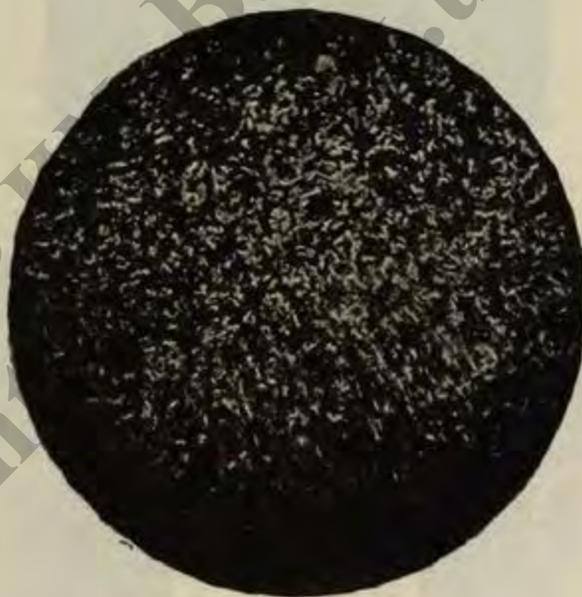
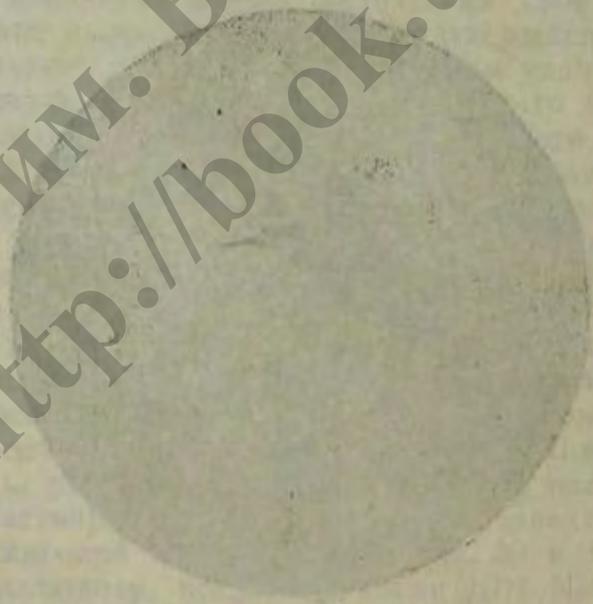
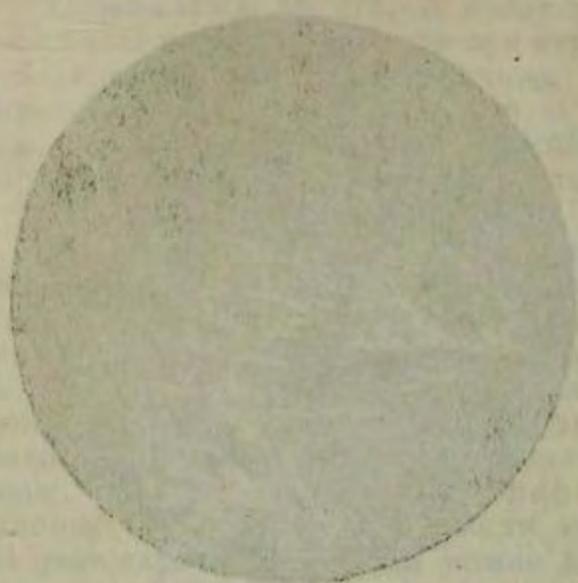


Рис. 85.

Кристаллизация триэтилцеллюлозы
по Гессу и Мюллеру.



СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugaic.ru/>



Рис. 86.



Рис. 87.



Рис. 88.

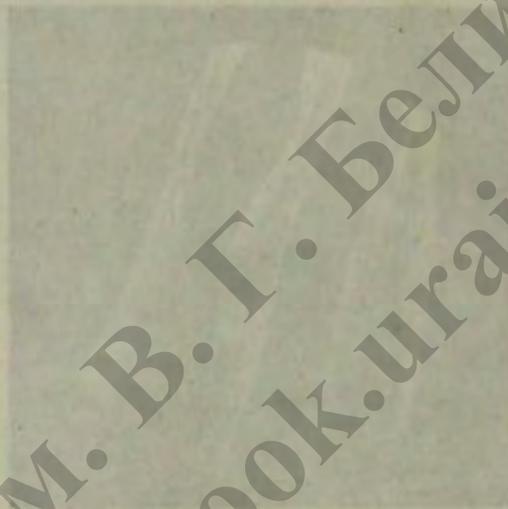
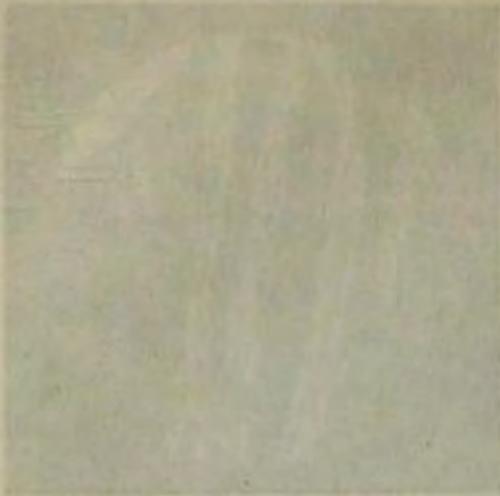


Рис. 89.



Рис. 90.

к образованию гидроцеллюлозы.
 Фигуры вытравления, как признак поверхностного действия кислот.



СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>

Фотопечать на основе оригинала
Лит. № 10
Лит. № 10

ром едкого натра. Ясно видно, что после удаления растворимых в щелочи продуктов остается целлюлозный остов спиралевидного строения. Следовательно, при образовании гидроцеллюлозы поверхность целлюлозы разрушается не беспорядочно,¹ но сообразно внутренней структуре волокна (спиралевидное расположение мицелл); появляются фигуры разъедания, являющиеся признаком действующего с поверхности частичного разрушения при образовании гидроцеллюлозы.

После выяснения всего этого исследователи, понятию, обратили свое внимание на химически измененную часть гидроцеллюлозы, которая, строго говоря, одна могла бы называться гидроцеллюлозой. После того, как Хаузер и Герцфельд открыли присутствие глюкозы, все внимание было обращено главным образом на отыскание в измененной части гидроцеллюлозы неглюкозных веществ.

Работы Жирара показали, что теплые растворы щелочей растворяют большее или меньшее количество вещества обработанной кислотами целлюлозы, при чем растворы окрашиваются в желтый цвет. Эту особенность подтвердил впоследствии Толленс (с сотрудниками),² особенно при изучении гидроцеллюлоз, полученных при энергичном воздействии кислоты. Но только Швальбе³ более систематично изучил растворение гидроцеллюлоз Жирара в щелочах. Он указал, что после одночасового кипячения гидроцеллюлозы, полученной по одному из рецептов Жирара⁴ действием хлористоводородного газа, с 15% щелочью, до 66% вещества переходит в раствор. Подобная обработка дает возможность судить лишь о глубине расщепления растворенной части гидроцеллюлозы. Из щелочного раствора были выделены вещества, не находящиеся в прямой связи с нерастворимой в воде гидроцеллюлозой: было доказано присутствие уксусной и щавелевой кислот, ацетона, а при кипячении с раствором гидрата окиси кальция так же изосахариновой кислоты. Опыты эти не давали возможности судить о растворимости гидроцеллюлозы в щелочах без ее дальнейшего химического превращения.

Успехи в изучении проблемы гидроцеллюлозы можно отметить лишь после того, как стали изучать ту часть препаратов, которая растворяется в холодных разбавленных щелочах. Правда, в более ранних работах встречаются повторные указания,⁵ что холодный раствор растворяет лишь очень незначительную часть гидроцеллюлозы; но повидимому или опыты эти производились неправильно, или же действию холодных разведенных щелочей подвергались препараты лишь незначительно разрушенные кислотами. Значительное растворение гидроцеллюлозных препаратов в холодных разведенных щелочах впервые наблюдали Бумке и Вольфенштейн;⁶ они установили частичную растворимость продукта взаимодействия перекиси водорода с целлюлозой в 2 $\frac{1}{2}$ -н. растворе едкого натра. Авторы считали действие перекиси водорода на целлюлозу гидролитическим⁷ и предполагали, что полученное ими соединение весьма близко к гидроцеллюлозе Жирара. Все же наблюдения Бумке и Вольфенштейна еще не привели к окончательному разрешению проблемы. Эти исследователи считали, что растворимая в щелочах часть является оксикарбоновой кислотой, возникающей из альдегида „гидроцеллюлозы“ под действием щелочи (реакция Каниццаро); другая же часть альдегида одновременно восстанавливается обратно в целлюлозу. Карбоновую кислоту Бумке и Вольфенштейн называют „ацидцеллюлозой“; это соединение выделяется из щелочного раствора при подкислении в виде нерас-

¹ Как можно видеть из рисунка учебника химии целлюлозы Heuser'a, стр. 123. Немецк. изд.

² J. J. Murahov, J. Sack и B. Tollens, B. 34, 1432 (1901).

³ C. G. Schwalbe, Z. angew. 20, 2171 (1907); 22, 156 (1909).

⁴ A. Girard, C. r. 88, 1322 (1879), реф. B. 12. Rf., 2085 (1879).

⁵ Ср. Schwalbe, стр. 213.

⁶ G. Bumcke и R. Wolfenstein, B. 32, 2493 (1899) и особенно стр. 2500, 1 абзац. Ср. H. Jentgen, Z. Angw. 23, 1545 (1910); C. Plest, Z. Angw. 26, 29 (1913).

⁷ Именно H₂O из H₂O, in statu nascendi.

творимого в воде лактона. Это предположение было слишком мало обосновано, взаимоотношение полученных препаратов с веществами, полученными при действии кислот, было слишком мало разъяснено,¹ поэтому точка зрения Бумке и Вольфенштейна не получила признания при выяснении сущности гидроцеллюлозы, полученной Жираром. Только Кнэвенагель² в 1922 г. вновь обратил внимание на гидроцеллюлозу Жирара, растворимую в холодных щелочах. Он показал, что растворимость в холодных разбавленных щелочах является важным свойством гидроцеллюлозы. Его открытие оказалось решающим для дальнейшей разработки проблемы. После работы Хаузера и Херцфельда осталось неясным, как изучать химико-препаративно ту часть волокон, которая подверглась химическому воздействию. Теперь же, после работ Кнэвенагеля, вновь была найдена возможность для дальнейшего продолжения препаративных работ. Химически измененную часть гидроцеллюлозы Жирара следовало повидимому искать в препаратах, извлекаемых холодными разведенными щелочами.

Гидроцеллюлоза, полученная Кнэвенагелем и Бушем, растворялась в 2-н. щелочи и целиком осаждалась из щелочного раствора. Препарат был получен по способу, сходному со способом Жирара: воздушно-сухие, т. е. содержащие влагу, волокна подвергались действию хлористоводородного газа. Вместо природных волокон Кнэвенагель брал для этой цели осажденную целлюлозу в виде вязкого шелка. В дальнейшем такие препараты неоднократно применялись при изучении гидроцеллюлозы.

На основании наблюдения о полном осаждении препаратов кислотой из щелочных растворов Кнэвенагель и Буш³ вывели заключение о химической однородности вещества. Судя по свойствам их препарат должен был находиться в близком родстве с гидроцеллюлозой Жирара. Результаты анализа указывали на состав $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$. Большая восстановительная способность относительно фелинговой жидкости, а также реакция с фенилгидразином говорили за настоящую гидроцеллюлозу. Хотя в работе Кнэвенагеля и Буша говорится о том, что препарат обладает восстанавливающими альдегидными группами, но все же особого внимания заслуживает замечание авторов о том, что растворимое в щелочи вещество „несмотря на большую восстановительную способность безусловно принадлежит к группе целлюлозы“; авторы называют свой препарат „растворимой в щелочах целлюлозой“.

В работах Кнэвенагеля подчеркивается невыясненность взаимоотношений этой гидроцеллюлозы с целлюлозой; к сожалению в дальнейших исследованиях растворимых в щелочах препаратов, которые Е. Хейзер⁴ предпринял после смерти Кнэвенагеля, это обстоятельство не учитывается. Хейзер и Нейенштейн присоединяются к точке зрения Кнэвенагеля, что растворимая в щелочах гидроцеллюлоза является „чистым и однородным веществом“.⁵ Исследователи эти, присоединяясь к выводам Каррера⁶ и Прингсхайма,⁷ связывают образование растворимых в щелочах гидроцеллюлоз с одновременным возникновением реакционноспособных альдегидных групп. Позднее Хейзер и Джейм⁸ предположили на основании определения молекулярного веса растворимых в воде продуктов метилирования, что в построении молекулы гидроцеллюлозы участвуют $4C_6H_{10}O_5$ -группы; при образовании растворимой в щелочах гидроцеллюлозы 4 группы $C_6H_{10}O_5$ соединяются, присоединяя одну молекулу H_2O . Таким образом, по

¹ Ср. C. G. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2171 (1907).

² E. Knoevenagel и H. Busch, Cell. 3, 44 (1922).

³ E. Knoevenagel и H. Busch, Cell 3, 50 (1922); ср. напротив у H. Ost и R. Bretschneider, c., Angw. 34, 422 (1921).

⁴ E. Heuser и W. v. Neuenstein, Cell. 3, 89 (1922).

⁵ L. c., стр. 91.

⁶ P. Karrer, Helv. 4, 811 (1921).

⁷ H. Pringsheim, Cell. 2, 57 (1921).

⁸ E. Heuser и G. Jayme, B. 56, 1242 (1923).

Хейзеру и Джейму, в гидроцеллюлозе на четыре группы $C_6H_{10}O_5$ должна содержаться одна альдегидная группа.

Суммируя, мы видим, что начиная с работ Жирара (1875 г.) и вплоть до работ Кнэвенагеля и Хейзера в 1922/23 году непрерывно делались попытки объяснения сущности изменений целлюлозы при действии водных кислот химическим изменением целлюлозы в смысле образования нового соединения, отличающегося присутствием реакционноспособных альдегидных групп.

Поворот произошел лишь после того, как Гесс и Мессмер разработали поляриметрический метод распознавания целлюлозных препаратов в медноаммиачном растворе, что позволило производить (см. стр. 204 и след.) точное сравнение препаратов целлюлозы различного происхождения и различной обработки.

Из сравнения кривых вращения, полученных для растворимых в щелочи гидроцеллюлоз (основы методики изложены на стр. 195) с кривыми природной волокнистой целлюлозы, ¹ ясно, что не существует принципиальной разницы между нерастворимой в щелочи целлюлозой и растворимой в щелочи гидроцеллюлозой. При достаточной очистке растворимой в щелочи гидроцеллюлозы, напр. при фракционированном осаждении из щелочного раствора, наблюдается практически полное совпадение кривых вращения.

Поляриметрические константы всегда считаются (особенно же в группе углеводов) чувствительным показателем химической структуры; удельное вращение целлюлозы в медноаммиачном растворе оказалось особенно чувствительным к примесям, напр. к продуктам гидролитического распада. Поэтому Гесс и Мессмер, в отличие от господствующего взгляда, ² сделали из этого совпадения вывод о химической идентичности растворимой в щелочи гидроцеллюлозы с нерастворимой в щелочах волокнистой целлюлозой и с продуктами осаждения ее из медноаммиачных растворов (ср. стр. 293). В противоположность взглядам Хейзера, ³ Гесс (с сотрудниками) ⁴ показал, что растворимая в щелочах гидроцеллюлоза отнюдь не имеет аморфного строения; аналогично природной целлюлозе гидроцеллюлоза дает рентгенограммы с ясными интерференционными линиями, расположение которых весьма сходно с расположением линий волокнистой целлюлозы. Следовательно, растворимость в щелочах должна быть объяснена не химическим изменением, вроде гидролиза с выделением свободных альдегидных групп, с образованием карбоксильных групп и т. д., но изменением физического состояния (ср. стр. 180, см. также в дальнейшем рентгенографическое изучение гидроцеллюлозы). Поэтому наименование подобных препаратов гидроцеллюлозой теряет всякий смысл: Гесс (с сотрудниками) предложил называть их целлюлозой А.

Поляриметрическое доказательство химической идентичности целлюлозы с целлюлозой А было подтверждено гидролитическим расщеплением продуктов метилирования. Гесс и Вельтциен ⁵ показали, что растворимая в щелочи целлюлоза воспринимает при метилировании диметилсульфатом и едким натром 3 метильных группы на каждую группу $C_6H_{10}O_5$. Если бы означенное вещество содержало частично гидролизованные остатки глюкозы, как это предполагалось раньше, то должно было бы присоединиться большее число алкильных групп. Триметилцеллюлоза А дает при гидролизе чистую кристаллическую 2, 3, 6-триметилглюкозу с 96% выходом (от теории). ⁶

¹ K. Hess и E. Messmer, A. 435, 10, 111/112, 125 (1923); K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 298/301 (1925); K. Hess, Z. Angw. 36, 504 (1923).

² H. Pringsheim, Die Polysaccharide, J. Springer, Berlin 1923, стр. 227.

³ E. Heuser и W. v. Neuenstein, Cell. 3, 91 (1922); E. Heuser и F. Eisenring, Cell. 4, 13 (1923).

⁴ A. 435, 112, табл. III (1923).

⁵ K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 76 (1923); 442, 46 (1925).

⁶ K. Hess и W. Weltzien, A. 442, 58 (1925).

Еще раньше аналогичный результат был получен Денхэмом¹ и Ирвином² для природной волокнистой целлюлозы; они также вводили при помощи диметилсульфата и щелочи почти 3 метильных группы, полученный ими продукт при гидролизе также дал с таким же большим выходом ту же самую триметилглюкозу. Это полное совпадение находится в полном соответствии с результатами поляриметрического исследования.³

Доказательство химической идентичности волокнистой целлюлозы с растворимой в щелочах „гидроцеллюлозой“ находилось в противоречии с различным поведением обоих веществ относительно фелинговой жидкости. Как уже было упомянуто на стр. 291, Швальбе⁴ обратил внимание на большую восстановительную способность гидроцеллюлозы Жирара и разработал метод определения восстановительной способности целлюлозных препаратов,⁵ который, казалось, был также пригоден для химического распознавания гидроцеллюлозы от целлюлозы. Метод казался особенно пригодным для изучения свойств растворимой в щелочах гидроцеллюлозы Кнэвенегеля, которая имеет очень большую восстановительную способность.⁶ Совершенно понятно, что на основании старых воззрений полная растворимость в щелочи и увеличенная восстановительная способность (по сравнению с гидроцеллюлозами, неполно растворимыми в щелочах) — являются мерой химического распада и освобождения альдегидных групп. После того как была доказана химическая идентичность растворимой в щелочи целлюлозы, о восстановительных группах не могло быть больше и речи и большая восстановительная способность растворимых в щелочи препаратов стала необъяснимой.

Благодаря исследованию Вельтциена и Накамура⁷ это противоречие было разъяснено следующим образом: было показано, что метод определения по Швальбе неприменим для растворимой в щелочи целлюлозы. Благодаря в значительной степени гомогенному распределению частиц, под действием кипящей щелочи во время определения по Швальбе, в растворимой в щелочи целлюлозе происходят вторичные изменения, ведущие к образованию восстанавливающих групп, не содержащихся в исходном препарате. Вельтциен и Накамура видоизменили методику Швальбе, считаясь с указанной чувствительностью (ср. стр. 173) и нашли, что растворимая в щелочи целлюлоза обладает в чистом состоянии очень небольшой восстановительной способностью, лишь незначительно превышающей восстановительную способность целлюлозы. Эти результаты были впоследствии многократно подтверждены;⁸ таким образом не существует больше возражений против теории Гесса с сотрудниками, по которой растворимая в щелочи гидроцеллюлоза не отличается от целлюлозы и является растворимой модификацией того же самого химического соединения.⁹

Это объяснение сделало очень маловероятным химическое превращение целлюлозы при действии водных кислот, которое должно было предшествовать образованию глюкозы. Хаузер и Герцфельд нашли глюкозу в водном экстракте гидроцеллюлозы Жирара и высказали предположение, что наряду с глюкозой в растворе содержатся также „декстрины“. Чтобы разъяснить вопрос, следует прежде всего доказать присутствие в препаратах гидроцеллюлозы декстриноподобных веществ. Исследования Гесса

¹ W. S. Denham и H. Woodhouse, Soc. 103, 1735 (1913).

² J. C. Irvine и E. L. Hirst, Soc. 123, 518 (1923).

³ Ср. K. Hess и H. Pichlmayer, A. 450, 37 (1926).

⁴ C. G. Schwalbe, B. 40, 1348 (1907); Z. Angw. 20, 2169 (1907).

⁵ C. G. Schwalbe, Z. Angw. 23, 924 (1910); 24, 1892 (1911).

⁶ E. Knoevenagel и H. Busch, Cell. 3, 53 (1922); E. Heuser и W. v. Neuenstein, Cell. 3, 92 (1922).

⁷ W. Weltzien и K. Nakamura, A. 440, 290 (1924); ср. K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 51 (1923).

⁸ E. Heuser, Cell. 6, 117 (1925); Z. El. Ch. 32, 49 (1926); P. Karrer и Th. Lieser, Cell. 7, 1 (1926).

⁹ Сравни. выводы рентгенооптических исследований R. O. Herzog № 12, 958 (1924).

с сотрудниками¹ показали, что гидроцеллюлозы, полученные по Кизе в нагелю и другими способами, показывают сначала меньший угол вращения в медноаммиачном растворе, чем чистая целлюлоза. Этот угол тем меньше, чем энергичнее и продолжительнее было действие кислот на волокне. После многократного переосаждения растворимого в щелочи препарата вращения постепенно приближается к величине вращения чистой целлюлозы. Отсюда можно сделать вывод, что при действии водных кислот образуются продукты химического распада, которые можно удалить. До сих пор еще не выяснена природа этих веществ. Не разрешен вопрос о том, образуется ли одна лишь глюкоза, или же образуются и другие сахаристые вещества (изоцеллобиоза), которые, вследствие их внедрения между мицеллами,² лишь с трудом удаляются из целлюлозного волокна и благодаря своему присутствию ошибочно заставляют предполагать о присутствии еще более близких ступеней распада (декстринов).³ Наблюдения, полученные при ацетоллизе целлюлозы (ср. стр. 339) могут послужить материалом для разъяснения распада целлюлозы при действии водных кислот.

Если бы при расщеплении целлюлозы при действии водных кислот образованию глюкозы предшествовало образование промежуточных продуктов, называемых различными авторами „декстринами“, то название „гидроцеллюлоза“ следовало бы отнести только к этим последним, если вообще сохранить за этим понятием то, что подразумевал Жирар. Но в настоящее время доказано существование различных форм целлюлозы, вроде целлюлозы А; поэтому предположение о химически индивидуальных промежуточных продуктах, образующихся при распаде целлюлозы до глюкозы при действии водных кислот, должно быть рассматриваемо как гипотетическое, пока эти промежуточные вещества не будут выделены в чистом виде; пока же название „гидроцеллюлоза“ потеряло свое обоснование. Но этот термин крепко пустил корни, особенно среди технологов. Я считаю безнадежными всякие попытки сегодня же заменить этот термин другим, научно более обоснованным.⁴ Поэтому мы предлагаем сохранить пока этот термин, но не связывать с ним, как это делалось первоначально, представления о продуктах гидролиза, возникших в результате химического присоединения воды; с этим термином следует связывать лишь представление об очевидном ослаблении волокна (ср. стр. 290).

Гидратцеллюлоза

В противоположность другим исследователям⁵ Швальбе⁶ предполагал на основании определения величины восстановительной способности, что следует отчетливо различать между продуктами превращения целлюлозы, восстанавливающими фелингову жидкость, и такими продуктами, которые близки к исходной волокнистой целлюлозе и вовсе не восстанавливают, или восстанавливают очень слабо. Слабой восстановительной способностью обладают: мерсеризованная целлюлоза, медноаммиачный шелк, вискозный шелк, денитрованный нитрошелк, дезацетилюрованная ацетилцеллюлоза, далее продукты размола целлюлозы с водой в слизь, продукты сильного набухания целлюлозы в растворах нейтральных солей и т. п. Все эти препараты, имеющие в отношении фелинговой жидкости те же свойства, что и целлюлоза, значительно отличаются от нее в отношении важнейших физических свойств, как-то: способности набухания и адсорбции и, очевидно, в связи с последними, — повышенной способностью к хими-

¹ K. Hess, A. 435, 127 (1923); K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 300 (1925).

² Ср. K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444 (стр. 301 внизу), 302 (1925).

³ Ср. также C. Schwalbe и W. Schulz, Z. Angw. 26, 499 (1913).

⁴ K. Hess, P. F. 23, 124 (1925).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 20, 994 (1906).

⁶ C. G. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2166 (1906); Z. Angw. 22, 197 (1909); ср. также Cross-Bevan, Res. I, стр. 30—31 (1895—1900); Cross-Bevan, стр. 205—250.

ческим реакциям.¹ Особенно поразительной в этом случае кажется растворимость в разведенных щелочах; это свойство послужило причиной того, что и гидратцеллюлозы были причислены к химически измененным продуктам расщепления целлюлозы. Сюда же следует причислить растворимые в щелочах части целлюлозы, осажденной из щелочных растворов, из которой состоят напр. различные продукты промышленности искусственного шелка (вискозный шелк, медноаммиачный шелк и т. п.); к гидратцеллюлозам относятся также перешедшие в щелочь части целлюлозы, мерсеризованной крепкими щелочами; эти части были названы Кроссом и Бивеном² „β-целлюлозой“; они остаются в щелочи и могут быть из нее выделены подкислением. Далее сюда же относятся препараты, обработанные концентрированными кислотами, а также препараты, полученные при значительном набухании волокнистой целлюлозы в концентрированных водных растворах нейтральных солей.

Эти препараты были названы гидратцеллюлозой, так как было высказано предположение, что свойства, отличающие эти препараты от целлюлозы, вызваны химическим связыванием воды. Наименование гидратцеллюлоза осталось даже после того, как выяснилось, что нельзя доказать химического присоединения воды к целлюлозе при превращении последней в гидратцеллюлозу,³ так как препараты при тщательной сушке вновь отдают воду, не теряя, в общем, приобретенных свойств.⁴

Аналогично тому, как Ост, несмотря на идентичность состава гидроцеллюлозы Жирара с целлюлозой, объяснял изменение свойств гидролизом, в данном случае также стоило большого труда отрешиться от объяснения изменения физических свойств химическим превращением вроде присоединения воды.⁵ Насколько глубоко укоренилось это представление, особенно ясно видно из следующего: когда недавно были обнаружены определенные различия между рентгенограммами природной целлюлозы и гидратцеллюлозы, они были объяснены⁶ химическим присоединением воды с одновременным изменением химической структуры и изомеризацией; эта точка зрения защищалась с большим упорством.⁷

Механизм присоединения воды оставался совершенно невыясненным; в противоположность гидроцеллюлозе, в данном случае при присоединении воды получают препараты, которые не восстанавливают фелингову жидкость.

Было проведено строгое различие между гидроцеллюлозой и гидратцеллюлозой.⁸ О препаратах целлюлозы судили не на основании предварительной обработки ее, а по величине восстановительной способности, напр. по медному числу Швальбе: препараты с небольшим медным числом⁹ причислялись к гидратцеллюлозам, даже в случае, если они были получены по методам, которые скорее должны были бы привести к образованию гидроцеллюлозы¹⁰ Жирара, или оксидцеллюлозы.¹¹ Но подобному строгому подразделению производных целлюлозы по величине восстановительной способности—на сильно расщепленные (большое медное число), и на слабо или вовсе не расщеплен-

¹ Ср. напр. у Schwalbe, стр. 198; R. O. Herzog и G. Lundberg, B. 57, 329 (1924).

² Cross-Bevan, Res. I, стр. 31 (1895—1900).

³ C. G. Schwalbe, Z. Angw. 21, 1321 (1908); H. Ost и F. Westhoff, Ch. Z. 33, 197 (1909).

⁴ Schwalbe, стр. 167.

⁵ C. G. Schwalbe, Z. Angw. 22, 929 (1909); C. F. Cross и E. J. Bevan, Ch. Z. 33, 368 (1909); ср. также Schwalbe, стр. 167.

⁶ R. O. Herzog, W. Jancke и G. Lundberg, Z. Angw. 34, 386 (1921); № 12, 957 (1924); B. 57, 331 (1924); J. Katz и H. Mark, Ph. Ch. 115, 401 (1925).

⁷ R. O. Herzog, Дискуссия к докладу Гесса, P. F. 23, 165 и след. (1925).

⁸ См. напр. Heuser, стр. 121.

⁹ L. Vignon, Bl. (3) 19, 812 (1898); 25, 130, 137 (1901); J. J. Mignot и B. Tollens B. 34, 1432 (1901).

¹⁰ Продукты воздействия крепких кислот, напр. HNO_3 (мерсеризация), денитрированная нитроцеллюлоза, Schwalbe, стр. 200/201.

¹¹ C. G. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2171 (1906).

ные препараты (малое медное число) противоречили результаты, полученные при определении, так называемого, гидролизного числа. Были сделаны различные предложения¹ для измерения степени изменения целлюлозы в гидратцеллюлозах. Практическое применение получило последнее предложение Швальбе.² Швальбе исходил из известного явления ускорения гидролиза³ препарата до глюкозы кислотами, при увеличении степени гидролитического расщепления целлюлозного препарата. На основании увеличения восстановительной способности препаратов целлюлозы под действием горячих разбавленных кислот, Швальбе считал возможным судить о степени расщепления целлюлозных препаратов. Ту же закономерность он приложил к гидратцеллюлозам, т. е. к препаратам, которые, судя по величине восстановительной способности, не претерпели еще никакого, или же лишь очень небольшое расщепление. В способности к гидролизу Швальбе думал найти количественную меру степени деструкции⁴ различных препаратов; в этом случае деструкция должна была бы быть совершенно иного рода. В таблице 36 приведено несколько медных и гидролизных чисел гидро- и гидратцеллюлоз.

„Разность“, приведенная в последней графе таблицы 36, является по Швальбе выражением того изменения, которое произошло под влиянием „гидратизирования“.

Сравнивая приведенные числа, мы видим в полном согласии с другими исследователями, что степень гидролиза гидратцеллюлозы увеличивается с концентрацией щелочи, при помощи которой был получен препарат. Сравнивая полученные величины с гидролизным числом гидроцеллюлозы Жирара, мы видим, что это число значительно меньше, чем у гидратцеллюлоз, напр. у искусственного шелка. Отсюда можно было бы сделать вывод, что гидратцеллюлозы значительно более расщеплены, чем гидроцеллюлоза Жирара, но этому не соответствуют медные числа, приведенные во второй графе таблицы 36. Объяснить это противоречие, замеченное уже самим Швальбе, невозможно, даже предположив, что существуют различные гидратцеллюлозы: полученные под действием едких щелочей (мерсеризованные целлюлозы) и полученные путем растворения и осаждения (различные виды искусственного шелка); последние, согласно Бумке и Вольфенштейну,⁵ являются, вследствие частичной растворимости в щелочах, производными целлюлоз, содержащих карбоксильные группы (ацидцеллюлозы, ср. выше).

Таким образом уже старые опыты, поставленные с целью систематизации целлюлозных препаратов по гидролизным и медным числам, привели к противоречиям, корень которых мог лежать только в ошибочном представлении о процессе деструкции целлюлозы.

Разъяснение этих противоречий, которые не удалось устранить и впоследствии, и единообразный подход к оценке всевозможных препаратов целлюлозы, полученных при помощи различных обработок, стало возможным вообще лишь благодаря введению поляриметрического метода идентификации в медноаммиачном растворе.

После того как было найдено, что существенной частью растворимых в щелочах гидроцеллюлоз является целлюлоза А, была сделана попытка объяснить растворимые в щелочах части гидратцеллюлозы, появляющиеся

¹ W. Saposchnikoff и W. Minajeff, Z. F. I. 3, 164 (1904); J. Hübner, J. Ind. 27, 105 (1908); E. Knecht и J. Kershaw, J. Ind. 11, 130 (1892); E. Knecht, Soc. Dy. 24, 68 (1908); W. Vieweg, B. 40, 3876 (1907); Cross-Bevan, стр. 7; C. G. Schwalbe, Z. Angw. 21, 1321 (1908).

² L. Vignon, Bl. (3) 25, 130 (1901); C. G. Schwalbe, Z. Angw. 21, 1323 (1908); 22, 200 (1909); 23, 924 (1910); ср. также Schwalbe-Sieber стр. 217, G. Bernardy, Z. Angw. 39, 259 (1926) и эту книгу стр. 303.

³ Hoffmann, Diss. Göttingen 1907.

⁴ Природа этой деструкции оставалась совершенно загадочной; предполагалось уменьшение размера молекул при образовании гидратцеллюлоз; ср. Schwalbe, Z. Angw., 22, 200 (1909).

⁵ G. Bumcke и R. Wolfenstein, B. 32, 2494 (1899).

ТАБЛИЦА 36

Гидролизные в медные числа гидрат- и гидроцеллюлоз по Швальбе

Препарат целлюлозы	Гидролизн. число	Медн. число	Разность
1. Гигроскопич. вата	3,3	1,1	2,2
2. " " после обраб. 8% NaOH	3,2	0,9	2,3
3. " " " " 16% NaOH	5,0	1,3	3,7
4. " " " " 24% NaOH	6,1	1,2	4,9
5. " " " " 40% NaOH	6,6	1,9	4,7
6. Искусств. шелк „глянцштофф“	12,8	1,5	11,3
7. Вискозный шелк А	14,0	1,9	11,5
8. " " В	14,5	3,0	13,7
9. " " С	16,6	2,9	11,3
10. Искусств. шелк Шардонне	17,7	4,1	13,6
11. Гидроцеллюлоза по Жирару	6,6	5,7	0,9
12. Целлюлоза по Митчерлиху, небеленая	4,4	2,4	0,9
13. " " Риттер-Кельнеру, небеленая	3,5	2,8	2,7

иногда в больших количествах, а также и саму гидратцеллюлозу — особым состоянием целлюлозы; предполагалось, что гидратцеллюлоза идентична с целлюлозой А, поскольку она растворяется в щелочи той же концентрации. Опыт показал,¹ что как известные препараты гидратцеллюлозы, ограниченно

набухающие в концентрированных щелочах, так и менее изученные до сих пор растворимые в 2-н щелочи, имеют такие же кривые вращения, как и волокнистая целлюлоза и целлюлоза А (ср. стр. 205); поэтому с химической точки зрения гидратцеллюлозы не только друг от друга не отличаются, но и тождественны с чистой растворимой в щелочи „гидроцеллюлозой“. Поэтому гидроцеллюлозы и гидратцеллюлозы в химическом отношении нельзя больше рассматривать, как существенно различные типы измененной целлюлозы.

На рис. 91 приведены кривые вращения медного шелка (кривая 2), растворимой в щелочи части этого шелка, полученной экстрагированием 2-н щелочью (кривая 3), и оставшейся после экстрагирования нерастворившейся в щелочи части (кривая 4). Для сравнения приведена кривая 1 природного волокна (обычного очищенного линтера). Среднее отклонение всех четырех кривых вращения не превышает 0,6%.

Оксицеллюлоза

Изучение целлюлозных препаратов, полученных при обработке окислителями, т. наз. „оксицеллюлоз“, развивалось подобно тому, как было выше описано для гидроцеллюлозы.

На порчу волокон при действии окислителей было давно уже обращено внимание техники.

Рис. 91. Сравнение природной целлюлозы хлопка с гидратцеллюлозой (медноаммиачный шелк, растворимая и нерастворимая в щелочи часть) при помощи кривых вращения в медноаммиачном растворе по Гессу и Мессмеру. 1—хлопковый линтер; 2—медноаммиачный шелк; 3—нерастворимая в 2н. NaOH часть; 4—растворимая часть.

¹ К. Hess, Vortrag Innsbruck 1924, Z. Angw. 37, 993 (1924); К. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 295 и след. (1925).

Белящие средства, с которыми соприкасаются ткани и пряжа из хлопка и других целлюлозных волокон во время процессов отделки или в домашнем хозяйстве во время стирки, в достаточной мере проявляют свое разрушительное действие на волокнистый материал. Поэтому первые наблюдения над влиянием окислителей были проведены с белящими средствами, белильной известью, хлорным газом и т. п.¹ Первое систематическое исследование, а именно изучение влияния окислителей на целлюлозные волокна, выполнено Витцем.²

Витц показал, что при действии хлорной извести происходит не хлорирование, как многими предполагалось раньше, а окисление, поэтому он назвал получаемый при этом препарат целлюлозы оксидцеллюлозой; волокнистое строение правда сохраняется, но препарат делается хрупким и растирается в порошок. В дальнейшем объясняли всякие изменения целлюлозы, происходящие с ней при действии различных окислителей, образованием специфического продукта окисления—оксицеллюлозы; в химическом изменении искали причину изменения физических свойств.

В то время как Витц изучал главным образом оксидцеллюлозу, полученную при действии белильной извести, впоследствии было описано большое число оксидцеллюлоз, полученных с помощью всевозможных других окислителей. Настюков³ действовал на целлюлозу перманганатом в нейтральной и кислой среде, Фабер и Толленс⁴ окисляли бромом в присутствии углекислого кальция, Кросс и Бивен⁵ окисляли 60% азотной кислотой, Виньон—смесью бертолетовой соли с соляной кислотой,⁶ а также бихроматом и серной кислотой,⁷ Кросс, Бивен и Бидл⁸—хромовой кислотой в присутствии определенных количеств серной кислоты и т. д.

Обо всех полученных препаратах можно сказать, что ни один автор не верит серьезно в их чистоту. Уже Витц указал, что его оксидцеллюлоза содержит целлюлозу; Настюков выделил из своих растворимых в щелочи препаратов, обрабатывая их спиртовыми едкими щелочами, фракцию, обладающую восстановительными свойствами. Фабер и Толленс отделяли деструктурированную часть оксидцеллюлозных препаратов кипячением с гидратом окиси кальция, при чем удалялись сахариновая и диоксимасляная кислоты и оставалась внешне неизменная целлюлоза в количестве 85%. Виньон извлек из своей оксидцеллюлозы при обработке щелочами 60% вещества, названного им растворимой целлюлозой; Хейзер и Штекигт⁹ удаляли химически разрушенную часть целлюлозы, обработанной хромовой кислотой, при помощи частичного гидролиза и получили в остатке препарат, который они считали за целлюлозу с примесью гидроцеллюлозы. Испытание на оксидцеллюлозу давало слишком неопределенные результаты, не позволявшие судить о том, были ли изученные препараты настолько изменены окислением, чтобы их можно было бы назвать оксидцеллюлозой.

¹ Leukaui, J. pr. 21, 316 (1840); J. Kolb, Bl. M. 38, 914 (1868); G. Witz, Bull. Rouen 10, 439 (1882).

² G. Witz, Bull. Rouen 10, 439 (1882); 11, 176 (1883); реф. D. 250, 271, 281 (1883).

³ A. Nastukoff, B. 33, 2238 (1900); 34, 719 (1901); ср. C. Kunz, Z. F. I. 1, 46 (1902); E. Berlin R. Klaye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907).

⁴ O. v. Faber и B. Tollens, B. 32, 2591 (1899).

⁵ C. F. Cross и E. J. Bevan, Soc. 43, 22 (1883); J. Ind. 3, 206, 291 (1884); Ср. также O. v. Faber и B. Tollens, B. 32, 2592 (1899); A. Nastukoff, B. 34, 3589 (1901); G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 510 (1901).

⁶ L. Vignon, Bl. (3) 19, 790 (1898); C. r. 136, 969 (1904); Bl. 29, 513 (1903); ср. также J. J. Murmuraw, J. Sack и B. Tollens, B. 34, 1427 (1901).

⁷ L. Vignon, Bl. (3) 19, 811 (1898).

⁸ C. F. Cross, E. J. Bevan и C. Beadle, B. 26, 2520 (1893).

⁹ E. Heuser и F. Stöckigt, Cell. 3, 64 (1922).

Характерными свойствами оксицеллюлозы считались: 1. Большая восстановительная способность относительно медных¹ и других металлических солей.² 2. Окраска фуксिनсернистой кислоты.³ 3. Отличное от целлюлозы окрашивание програвными,⁴ кислотными⁵ и основными⁶ красителями, особенно метиленовой синей. 4. Различное отношение целлюлозы и оксицеллюлозы к действию иода и серной кислоты⁷ или хлор-цинк-иода.⁸ 5. Повышенная способность нейтрализовать основания.⁹ 6. Увеличенное содержание кислорода,¹⁰ обнаруживаемое при элементарном анализе. 7. Реакция с фенилгидразином¹¹ и др. 8. При перегонке оксицеллюлозы с разведенной соляной кислотой образуется фурфурол с большим выходом, чем при перегонке целлюлозы.¹² 9. При обработке разведенной соляной кислотой выделяется углекислота.¹³

Многие исследователи оспаривали специфичность указанных реакций в отношении оксицеллюлозы. Особенно много затруднений встретилось при отграничении оксицеллюлозы от гидро- и гидратцеллюлозы и лишь в редких случаях взгляды разных исследователей¹⁴ не расходились по этому вопросу. С другой стороны явное различие оксицеллюлозы в сравнении с гидро-, гидрат- и неизменной целлюлозой в отношении некоторых реакций, которым приписывалось большое значение, вновь приводило к строгому разграничению препаратов целлюлозы, полученных при действии окислителей, от гидро- и гидратцеллюлоз. В конце концов было описано большое число различных оксицеллюлоз, напр., препаратов, обладающих восстановительными свойствами, и других, не обладающих этими свойствами,¹⁵ растворимых и нерастворимых в щелочи, растворимых и нерастворимых в воде¹⁶ и т. д.

¹ G. Witz, Bull. Rouen 10, 454 (1882); 11, 222 (1883); A. Nastukoff, B. M. 62, 493/510 (1892); E. Berlin R. Klaye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381/387 (1907); O. v. Faber и B. Tollens, B. 32, 2592 (1899); L. Vignon, Bl. (3) 19, 790 (1898); J. J. Murmurow, J. Sack и B. Tollens, B. 34, 1427 (1901).

² G. Witz, Bull. Rouen 10, 450 (1882); 11, 177 (1883); H. Ditz, J. pr. 78, 348 (1908); K. Götze, Seide 31, 429, 470 (1926); H. Kauffmann, Mellands Textilberichte 7, 696 (1926); ср. также R. Scholl, B. 44, 1312 (1911), где описана восстановительная способность оксицеллюлозы относительно флавантрена.

³ O. v. Faber и B. Tollens, B. 32, 2592 (1899); L. Vignon, Bl. (3) 19, 790 (1898); C. G. Schwalbe, Z. Angw. 20, 2171 (1907).

⁴ G. Witz, Bull. Rouen 10, 449 (1882).

⁵ Ср. G. Witz и F. Osmond, Bl. (2) 45, 309 (1886); реф. B. 19, реф. 318 (1886); G. Saget, F. Z. 4, 41 (1892).

⁶ G. Witz, Bull. Rouen 10, 441, 454 (1882); 11, 222 (1883); H. Schmid, D. 250, 278 (1883); E. Berlin R. Klaye, Ztschr. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen, 2, 281—287 (1907); G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 510 (1901); L. Vignon, Bl. (3) 19, 790 (1898); M. Philip, Ztschr. öffentl. Chem. 6, 524 (1901).

⁷ L. Vignon, Bl. (3) 25, 137 (1901); E. Berlin R. Klaye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907); Vétillard, Bull. Rouen 11, 234 (1843); Schwalbe, стр. 246.

⁸ O. v. Faber и B. Tollens, B. 32, 2592 (1899); L. F. Cross и E. J. Bevan, Soc. 43, 22 (1883); J. Ind. 3, 206, 291 (1884); Soc. 71, 1090 (1897); J. J. Murmurow, J. Sack и B. Tollens, B. 34, 1427 (1901); E. Berlin R. Klaye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907).

⁹ A. Nastukoff, B. 34, 3589 (1901); L. Vignon, Bl. (3) 19, 790 (1898); C. G. Schwalbe и E. Becker, B. 54, 545 (1921).

¹⁰ G. Witz, Bul. Rouen 11, 225 (1883); Cross-Bevan, стр. 57; A. Nastukoff, Bl. M. 62, 493/510 (1892); B. 33, 2237 (1900); B. 34, 719, 3589 (1901); J. B. Lindsey и B. Tollens, A. 267, 366 (1892); E. R. Flint и B. Tollens, A. 272, 288 (1893); R. W. Tromp de Haas и B. Tollens, A. 286, 296 (1895); L. Vignon, Bl. (3) 19, 799 (1898); H. Ditz, Ch. Z. 31, 833, 844, 857 (1907); ср. также Schwalbe, стр. 247.

¹¹ G. Witz, Bull. Rouen 10, 448 (1882); E. Berlin R. Klaye, Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381/387 (1907); C. F. Cross и F. J. Bevan, J. Ind. 3, 206, 291 (1884); Soc. 71, 1090 (1897); L. Vignon, Bl. (3) 21, 600 (1899), 25, 136 (1901); A. Nastukoff, B. 33, 2237 (1900).

¹² A. Nastukoff, Bl. M. 62, 493/510 (1892); B. 34, 721 (1901); L. Vignon, Bl. (3) 19, 811 (1898); F. Hühn, Diss. Münster, 1911, стр. 51; E. Heuser и F. Stöckigt, Cell. 3, 61 (1922); водку о выходе фурфура из различных оксицеллюлоз см. у Heuser, стр. 97.

¹³ L. Vignon, Bl. (3) 19, 811 (1898); E. Heuser и F. Stöckigt, Cell. 3, 61 (1922).

¹⁴ A. P. N. Franchimont, Rec. 2, 241 (1883); ср., напр., G. Bumcke и R. Wolfenstein, B. 32, 2493 (1899); B. Tollens, B. 34, 1436 (1901); G. Bumcke и R. Wolfenstein, B. 34, 415 (1901); C. Haessermann, Ztschr. ges. Schiess u. Sprengstoffwesen 1, 305 (1906).

¹⁵ G. Witz, Bull. Rouen 11, 222 (1883); A. Nastukoff, B. 33, 2240 (1900).

¹⁶ A. Nastukoff, B. 34, 720/721 (1901).

Рассматривая весь накопившийся до сего времени материал об оксицеллюлозе, можно только удивляться терпению, с которым старались в продолжении десятилетий получить несколько дюжин подобных препаратов, не имея достаточных экспериментальных оснований к этому.

Как от старых, так и от более новых исследователей оксицеллюлозы не ускользнули многочисленные противоречия.¹ Швальбе вполне правильно указал, что многие реакции, на основании которых доказывалось существование оксицеллюлозы, с тем же правом могут относиться к гидро- или гидратцеллюлозе; он поставил вопрос, не являются ли оксицеллюлозы, не обладающие восстановительной способностью, гидратцеллюлозами.² В книге Хейзера также сильно подчеркнут проблематичный характер оксицеллюлозы; там же многократно указывается на трудность восстановления характерных свойств этого соединения. Несмотря на это, оба автора придерживаются мнения, что существует специфическая оксицеллюлоза, которая обладает определенным строением. Они стараются найти реакции, которые кажутся им типичными для подобного продукта деструкции. Так, растворимость в щелочах считается и Швальбе³ и Хейзером⁴ характерным свойством оксицеллюлозы и объясняется присутствием карбоксильной группы.⁵ Хейзер основывает свое объяснение на предположении о присутствии в оксицеллюлозе остатков глюкуроновой кислоты;⁶ он связывает свое объяснение с найденным Толленсом и Лефевром⁷ расщеплением глюкуроновой кислоты в фурфурол и углекислоту, основываясь на аналогичном образовании фурфурола и углекислоты из оксицеллюлозы.

Это же представление поддерживалось Прингсгеймом,⁸ который, основываясь на некоторых продуктах расщепления крахмала, формулировал определенным образом существование гидро- и оксицеллюлозы, при чем он предполагал наличие карбоксильной группы в оксицеллюлозе.

Прямо противоположное представление развил в 1925 г. К. Гесс⁹ на основании подробных исследований препаратов целлюлозы с помощью упомянутого выше метода измерения вращательной способности в медноаммиачных растворах; это представление было вскоре подтверждено с различных сторон¹⁰ и, повидимому, получило признание; мы несколько подробнее остановимся на этом представлении, так как на нем основана оценка оксицеллюлозы в рамках настоящей книги.

Доказанное К. Гессом и Е. Мессмером существование химически неизменной целлюлозы, растворимой в щелочи, поколебало ту уверенность, с которой раньше принималось существование „настоящей оксицеллюлозы“ на основании ее растворимости в щелочах. В противоположность старым воззрениям, теперь стали допускать, что растворимая в щелочи оксицеллюлоза является растворимой в щелочи модификацией структурно-химически неизменной целлюлозы, наподобие описанной Гессом с сотрудниками целлюлозы А, приготовленной из ацетилцеллюлозы, или из гидратцеллюлозы, полученной пересаживанием из растворов.

Поляриметрическое исследование оксицеллюлозы, полученной обычным способом, подтвердило высказанное предположение.¹¹ Кривая I на рис. 92 относится

¹ Schwalbe, стр. 245 и след.; Heuser, стр. 83.

² Schwalbe, стр. 226/227, 249.

³ Schwalbe, стр. 248-249.

⁴ Heuser, стр. 86 внизу.

⁵ Heuser, стр. 89.

⁶ E. Heuser и F. Stockigt, Cell. 3, 74 (1922); ср. то же мнение у L. Vignon, Bl. 21, 599 (1899); B. Tollens, B. 34, 1435 (1901); A. Nastukoff, B. 34, 721 (1901); C. Schwalbe и E. Becker, Zellst. u. Papier 1, 100 (1921).

⁷ K. U. Lefèvre и B. Tollens, B. 40, 4513 (1907).

⁸ H. Pringsheim, Cell. 2, 61 (1921); Z. Angw. 35, 348 (1922).

⁹ K. Hess, Z. Angw. 37, 993 (1924); P. F. 23, 125 и след. (1925).

¹⁰ H. Hibbert и J. L. Parsons, J. Ind. 44, 473 (1925); R. O. Herzog, P. F. 23, 165 (1925).

¹¹ K. Hess и G. Katona, A. 455, 214 (1927).

к оксидцеллюлозе, полученной при действии перманганата. Величины вращения смещены несколько в + сторону, что можно объяснить тем, что при действии перманганата образуются вещества, обладающие по сравнению с целлюлозой вращением, смещенным в + сторону. Это подтверждается опытами экстрагирования. При помощи многократного извлечения холодным 5% раствором бикарбоната эти незначительные примеси удаляются, и остается препарат целлюлозы, обладающий величинами вращения

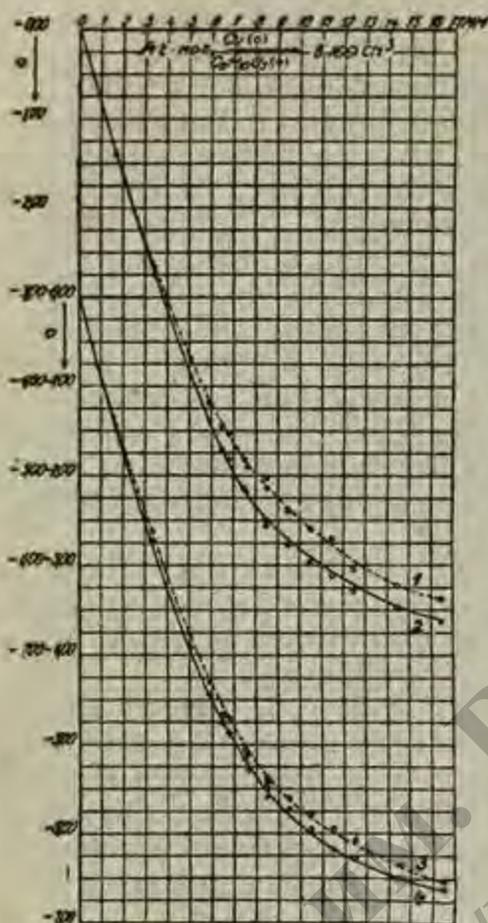


Рис. 92. Сравнение „оксидцеллюлоз“ до и после очистки, с химически чистой целлюлозой при помощи кривых вращения в медноаммиачных растворах по Гессу и Мессмеру.

Кривая 1 соответствует перманганатной оксидцеллюлозе до очистки, кривая 2 после очистки (экстрагирование холодным, разведенным раствором бикарбоната); сплошная линия соответствует чистой целлюлозе, взятой для сравнения, кривые 3 и 4 относятся к оксидцеллюлозе, полученной при помощи азотной кислоты.

и муравьиная кислота. Какой многозначный спирт смог бы противостоять действию таких реагентов, как хромовая кислота, щелочной перманганат и т. п. и не подвергнуться при этом глубокому распаду? Различные исследователи,¹ напр. Хейзер и Штекигт² доказали присутствие углекислоты в оксидцеллюлозных препаратах. Возникает вопрос, какой продукт окисления предшествует образованию углекислоты. Можно ли судить об этом по вышепри-

соответственно кривой 2 (ср. значения, обозначенные через ⊖ и +). Величины вращения идентичны с соответствующими величинами природных волокон, изображенных на кривой 2 (сплошная линия). Кривые 3 и 4 составлены таким же образом для оксидцеллюлозы, полученной при помощи азотной кислоты. Препараты целлюлозы, полученные после удаления продуктов реакции, содержат растворимую в щелочи целлюлозу, которую можно извлечь 2-н. раствором едкого натра. Таким образом под влиянием окислителей также как при реакции гидролиза и в результате растворения и осаждения частично образуется целлюлоза А.

Оксидцеллюлоза в значительной степени лишилась поэтому своего препаративного значения в качестве типичного продукта окислительной деструкции; большая часть волокнистого материала, которая раньше считалась химически измененной под влиянием различных окислителей, оказалась измененной только физически.

Таким образом понятие оксидцеллюлоза перешло в ту же стадию, что и понятие гидроцеллюлоза, так как для обоих было доказано, что они не являются однородными химическими продуктами распада целлюлозы, свойства которых, хотя бы немного, напоминали физические свойства самой целлюлозы. Возник вопрос, получают ли вообще специфические продукты окислительного распада целлюлозы во время всех тех превращений, в результате которых должна образоваться „оксидцеллюлоза“, и где их следует искать.

Совершенно понятно, что при действии столь сильных окислителей, какие применяются для получения оксидцеллюлозы, образуются неспецифические продукты окисления, напр., угольная и щавелевая кислоты, а иногда

¹ Ср. также H. Ditz, Ch. Ztg. 31, 833, 844, 857 (1907); J. pr. 78, 343 (1908); Z. Angw. 40, 1476 (1927).

² E. Heuser и F. Stockigt, Cell. 3, 61 (1922).

веденным реакциям? Если принять во внимание только наиболее существенные реакции, то можно вывести следующие заключения:

1. Сильной восстановительной способностью может обладать также и настоящий продукт окисления. Это можно понять даже и в том случае, если отрешиться от старой, часто повторяемой, но мало вероятной точки зрения, что первичным продуктом окисления целлюлозы всегда является альдегид или карбоновая кислота и что при окислении различными окислителями должны образоваться всегда одинаковые промежуточные продукты. Более вероятным является предположение, что ход окислительного процесса в значительной мере зависит от характера окислителя. Можно также предположить, что окисление сперва ведет к дегидрированию, т. е. к образованию кетонспиртов или diketоспиртов, которые обладают большой восстановительной способностью сами по себе, или после дальнейшего расщепления их в реакционной среде. Таким образом восстановительная способность препаратов оксицеллюлозы не противоречит образованию специфических продуктов окисления, но и не является доказательством неперемного их образования; действительно, можно вполне согласиться со старым, много раз повторенным объяснением Жирара,¹ а также Виньона² об одновременном образовании, особенно в кислой среде, продуктов гидролиза; таковым является, напр., по Хаузеру и Херцфельду — глюкоза.

Эти соображения следует учесть при оценке практически важных методов определения оксицеллюлозы. При всех предложенных методах количественного определения содержания оксицеллюлозы на волокне (метиленово-голубое число Ристенпарта,³ медное число Швальбе,⁴ перманганатное число Кауфманна,⁵ серебряное число Гетце,⁶) в найденную величину включаются все восстанавливающие продукты расщепления, возникающие при гидролизе. Все эти методы могут иметь поэтому лишь относительное значение для оценки степени повреждения волокна и не имеют ничего общего с определением содержания специфического продукта окисления целлюлозы.

2. Появление желтой окраски при нагревании препарата с щелочами могло бы служить признаком образования карбонильной группы. Но и эта реакция не вполне надежна, так как растворимая в щелочи целлюлоза А также желтеет при нагревании с растворами щелочей, хотя вещество предварительно не подвергалось воздействию окислителей (если не считать возможного окисляющего действия самой щелочи). Поэтому по желтой окраске нельзя еще судить о присутствии продуктов окисления в препаратах оксицеллюлозы.

3. Можно было бы заключить о существовании специфического продукта окисления на основании многократно подтвержденного образования фурфуrolа из оксицеллюлозных препаратов в большем количестве, чем из необработанной целлюлозы.

4. Найденная у оксицеллюлозы Швальбе и Беккером⁷ повышенная способность нейтрализации оснований может быть объяснена образованием кислого продукта окисления, причем, конечно, могут играть роль не только одни карбоксильные группы. В этом отношении следовало бы изучить свойства растворимой в щелочах целлюлозы и лишь после этого сделать вывод о существовании кислого продукта окисления.

5. Безусловно, углекислота, обнаруженная Хейзером и Штекингтом в оксицеллюлозных препаратах, указывает на существование окислительного

¹ A. Girard, C. r. 81, 1105 (1875).

² L. Vignon, Bl. (3) 25, 136 (1901).

³ G. Lunge и J. Bebié, Z. Angw. 14, 510 (1901); E. Ristenpart, и E. Pfau, Monatschrift f. Textilindustrie 38, 84 (1923); E. Ristenpart, Там же 38, 208, 263 (1923).

⁴ C. G. Schwalbe, B. 40, 1347 (1907); C. G. Schwalbe и E. Becker, Zellstoff u. Papier 1, 135 (1921).

⁵ H. Kauffmann, Mellands Textilberichte 4, 333, 385 (1923).

⁶ K. Götze, Mitteln. Textilforschungs-Anstalt, Crefeld, I, 27 (1925); Seide 31, 429, 470 (1926); Mellands Textilberichte 8, (1927).

⁷ C. G. Schwalbe и E. Becker, B. 54, 545 (1921).

процесса. Но предложенная теми же авторами связь углекислоты с присутствием в оксицеллюлозе остатков глюкуроновой кислоты еще не доказана.¹ Наоборот, можно показать,² что подобная связь фактически отсутствует. Углекислота могла бы возникнуть из какой-нибудь β -кетокислоты, но она может присутствовать и как таковая, — адсорбированная препаратами оксицеллюлозы. Эта возможность еще не опровергнута.

Принимая во внимание все вышеприведенные данные, можно сказать, что рассмотренные реакции оксицеллюлозы, хотя и указывают на окислительное воздействие примененных окислителей на целлюлозу, но все же в так называемых оксицеллюлозах до сих пор не было еще доказано вполне достоверно присутствие определенных продуктов окисления целлюлозной молекулы, которые предшествовали бы образованию углекислоты. Присутствие значительных количеств химически неизменной целлюлозы во всех до сих пор полученных препаратах оксицеллюлозы, во всяком случае, делает мало вероятным существование в тех же препаратах больших количеств окисленного вещества. Это становится ясным при количественном изучении некоторых из вышеприведенных реакций (условно предполагая, что носителями этих реакций являются продукты окисления).

Количество связанного фенилгидразина, судя по содержанию азота, очень невелико, увеличение количества образующегося фурфурола по сравнению с целлюлозой очень незначительно, образование углекислоты даже в наиболее благоприятных случаях лишь немного превышает 1%.

Судя по значительной убыли веса при образовании оксицеллюлозы, продукты реакции должны были бы где-нибудь скопиться в довольно больших количествах. Но вряд ли их можно найти в полученном после реакции неразстворимом остатке; в остатке может содержаться только незначительная доля продуктов реакции, удержанная в виде междумицеллярных включений³ (ср. стр. 297); количество их колеблется в зависимости от примененного способа очистки препарата. Настоящие продукты окисления следует искать в растворах, образующихся при получении оксицеллюлозных препаратов.

С этой точки зрения особого внимания заслуживают исследования Фабера и Толленса⁴ о „растворимых побочных продуктах“,⁵ полученных при образовании оксицеллюлозы“.

Названные исследователи выделили из реакционных растворов после получения оксицеллюлозы с помощью брома и карбоната кальция сахарную кислоту и показали, что наряду с другими кислотами в растворе присутствует вероятно и винная кислота. Открытие в растворе после кипячения оксицеллюлозных препаратов с известью изосахариновой кислоты, а также кислоты состава диоксималяной кислоты, имеет в данном случае меньшее значение, так как они возникли повидимому вследствие вторичного превращения при действии гидрата окиси щелочноземельного металла.

Необходимо упомянуть также об образовании сахарной кислоты при обработке целлюлозы нагретой концентрированной азотной кислотой.⁶

Таким образом в результате многолетнего и многостороннего изучения продуктов реакции окислительного расщепления целлюлозы обнаружены были только кислоты, которые находятся в близкой связи с единственным найденным до сего времени продуктом гидролитического расщепления — глюкозой. Образование сахарной кислоты доказано до сих пор для двух различных окислителей; но эту реакцию нельзя обобщить для всех применяемых окислителей. Подробное изучение показало, что действие различных окислителей неодина-

¹ Но это доказано для природных волокнистых материалов, ср. C. G. Schwalbe и C. A. Feldtmann, B. 58, 1534 (1925); E. Schmidt, K. Meinel и E. Zintl, B. 60, 503 (1927)

² K. Hess, P. F. 23, 126 (1925); ср. H. Hibbert и J. L. Parsons, J. Ind. 44, 473 (1925)

³ Или даже внутримицеллярных включений.

⁴ O. v. Faber и B. Tollens, B. 32, 2594 (1899).

⁵ Курсив К. Гесса.

⁶ G. Hauessermann, Z. Angw. 23, 1763 (1910). Указание о возникновении слизевой кислоты наверное основано на ошибке.

ково; нельзя, следовательно, принять, в противоположность обычным воззрениям на природу оксицеллюлозы, что все продукты окисления одинаковы и могут быть определены при помощи одних и тех же реакций. Дальнейшие исследования покажут, появляется ли сахарная кислота при всех реакциях окисления целлюлозы, а также помогут выяснить, через какие промежуточные ступени расщепления возникает сахарная кислота при окислении бромом в присутствии углекислого кальция или азотной кислотой. Особенно интересен основной вопрос, предшествует ли гидролитическое расщепление окислительному, или же гидролитические процессы являются лишь следствием окислительной деструкции молекулы целлюлозы.

В настоящее время все упомянутые вопросы еще совершенно не разъяснены, но все же мне кажется существенным прогрессом, что в связи с доказательством существования химически неизменной растворимой в щелочи целлюлозы внимание при изучении оксицеллюлозы направлено на те части продуктов реакции, которые раньше не принимались во внимание благодаря ошибочному объяснению изменений волокна: Толленс называл эти продукты „побочными“. Эти продукты являются основными продуктами окислительного воздействия на целлюлозные волокна.

Таким образом для препаратов, называемых „оксицеллюлозами“, химическое изменение целлюлозы, в смысле представлений Витца и последующих исследователей, может быть окончательно исключено и название теряет свое обоснование. По тем же соображениям какие были изложены на стр. 297 для гидроцеллюлозы, само название оксицеллюлозы все же может быть сохранено для обозначения ослабления волокна под влиянием окисляющих веществ, но не для наименования какого-либо производного целлюлозы, как думали Витц и др.

При систематизировании химических изменений целлюлозы при реакциях гидролитического и окислительного расщепления, следует иметь в виду лишь те препараты и вещества, для которых доказано химическое изменение по сравнению с целлюлозой. Поэтому применявшаяся до сих пор схема¹ распределения, по которой гидро-, гидрат- и оксицеллюлоза входили в главу „химические превращения“, не вполне соответствует действительности. При подобном распределении обращается слишком мало внимания на то обстоятельство, что препараты эти состоят главным образом из химически неизменной целлюлозы. В гидратцеллюлозе продукты превращения не играют существенной роли и являются примесями, влияющими на состояние и свойства препаратов. В гидро- и оксицеллюлозах продукты химического превращения играют несколько большую роль, но они могут быть удалены без значительного изменения химических свойств препарата. И в этом случае, следовательно, настоящие продукты химического расщепления не стоят на переднем плане (напр., глюкоза в гидроцеллюлозе или сахарная кислота в оксицеллюлозе Толленса); в основе этих препаратов лежит физически измененная целлюлоза. В следующей главе о химическом расщеплении целлюлозы мы будем иметь в виду различные состояния целлюлозы лишь постольку, поскольку они могут влиять на ход химических реакций.

2. Реакции расщепления и продукты расщепления целлюлозы

Изучение химического расщепления целлюлозы имеет фундаментальное значение для решения вопросов о ее строении. Так как все до сих пор изученные реакции расщепления не всегда приводят к одинаковым выводам о химическом строении, то полезно изложить сначала опытный материал и затем использовать его в целом для суждения о строении целлюлозы.

¹ Ср. учебники и монографии Schwalbe, Heuser, Pringsheim, Karrer и др.

До сих пор выделены следующие продукты химических превращений целлюлозы.¹

1. Вещества, имеющие отношение к глюкозе.

Глюкоза, α -метилглюкозид, 1,6-дибромглюкоза, β -левоглюкозан, целлоглюкозан, сахарная кислота и фурановые производные: ω -окси-, ω -бром- и ω -хлорметилфурфурол.

2. Вещества, имеющие отношение к целлобиозе.

Целлобиоза, изоцеллобиоза, ангидрид биозы Гесса и Фризе, ангидрид биозы Бергманна и Кнее.

3. Вещества, которые производятся или могут быть произведены от трисахаридов.

Процеллоза Бергмана и Бенуа, целлотриоза Оста, тригексозан Михеля.

Классифицируя перечисленные вещества по реакциям их получения из целлюлозы, мы получим следующую схему, в которой продукты реакции приведены в той форме, в которой они были выделены непосредственно из реакционной смеси.

а) Расщепление водными кислотами.

Глюкоза, ω -оксиметилфурфурол.

б) Расщепление безводными галоидоводородными кислотами.

ω -бром-, ω -хлорметилфурфурол.

в) Расщепление ацетилцеллюлозы пятибромистым фосфором.

1, 6-дибром-2, 3, 5-триацетилглюкоза.

г) Расщепление при ацетоллизе.

Пентаацетат глюкозы, α -м метилглюкозид, ацетобромглюкоза, целлоглюкозан, октацетат целлобиозы, ацетобромцеллобиоза, ацетат изоцеллобиозы, гексаацетат биозана Гесса и Фризе, гексаацетат и тетраацетат, ангидрида целлобиозы Бергманна и Кнее, нонаацетат тригексозана Михеля.

д) Окислительные расщепления.

Сахарная и винная кислоты; изосахаринаовая кислота, диоксималяная кислота.

е) Пирогенетическое расщепление.

β -левоглюкозан, ω -оксиметилфурфурол.

ж) Бактериальное и энзиматическое расщепление.

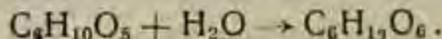
Глюкоза и целлобиоза.

Так как для разрешения вопросов строения важно изучение не только самих продуктов реакции, но и механизма их возникновения, то полезно рас-
пределить изложение всего опытного материала по реакциям.

а) Расщепление целлюлозы водными кислотами

Образование глюкозы

Среди продуктов химического воздействия водных кислот на целлюлозу до сих пор достоверно доказано лишь образование d-глюкозы. Сравнивая состав целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ с составом глюкозы $C_6H_{12}O_6$ мы видим, что имеем дело с гидролизом, каталитически ускоренным присутствием кислот:



В случае растворимых в воде углеводов или глюкозидов скорость гидролиза не зависит заметным образом от количества добавленного катализатора

¹ Мне кажется, что здесь можно не упоминать продуктов расщепления более мелких, чем глюкоза, образующихся в результате более глубокого расщепления, напр. оксипировинной кислоты, образующейся при расщеплении интроцеллюлозы (W. Will, B. 24, 400 (1891)).

(в области более сильных концентраций) и зависит только от температуры, при гидролизе же целлюлозы на ряду с температурой решающее значение имеет количество добавленного катализатора. Причиной является нерастворимость целлюлозы в реакционной среде: реакция является гетерогенной и особенно большое значение имеет поверхность реагирующего препарата. Поверхность целлюлозы значительно изменяется при действии кислот. Как указано в главе об изменении состояний целлюлозы, целлюлоза испытывает под влиянием минеральных кислот типичное набухание, меняющее ее поверхность, в связи с чем меняются условия реакции целлюлозы с гидролизующими агентами. Кроме того, состояние, а следовательно и поверхность различны для целлюлозы различного происхождения,¹ поэтому при изучении гидролиза следует обратить особое внимание на происхождение материала. При действии водных кислот на целлюлозу происходят довольно сложные процессы, при изучении которых следует учесть не только нормальное гидролитическое расщепление, но и изменение состояния целлюлозы под влиянием катализатора.

Не отрицая возможности образования промежуточных продуктов при реакции целлюлоза \rightarrow глюкоза, мы все же считаем возможным пользоваться для измерения гидролитического действия только определением получающейся глюкозы. Хотя очень много исследований было посвящено действию кислот на целлюлозу, но до сих пор нельзя дать полную картину зависимости образования глюкозы от условий реакции, напр. температуры и концентрации применяемой кислоты. Существующие исследования позволяют лишь судить о том, что в общем выход глюкозы возрастает с повышением температуры и с увеличением концентрации кислоты, при чем в некоторых случаях наблюдается верхний предел концентрации кислоты вследствие вторичных изменений глюкозы.

Первоначально систематические исследования были предприняты с технической важной целью изучить связь между действием кислоты и ослаблением волокна. Поэтому особое внимание обращалось на изменение физических свойств волокон после обработки кислотой; предполагалось, что процесс гидролиза можно контролировать при помощи химического изучения оставшегося волокнистого материала (определение медного числа). Позднее стали уделять больше внимания растворимым в воде продуктам гидролиза. Представляло интерес изучить возможность количественного осахаривания целлюлозы, а также решить вопрос, целиком ли построена целлюлоза из одних глюкозных остатков. После того как вопрос этот был разрешен в утвердительном смысле и после того, как в результате более точного изучения свойств волокнистых материалов, остающихся после действия кислот, таковые исключены из числа химических продуктов гидролиза (ср. стр. 296), на первый план вновь выдвигается глюкоза и особым вниманием пользуется вопрос о механизме ее возникновения.

Появившиеся до сих пор исследования не дают еще полной картины. Они не дают возможности судить о том, образуются ли при возникновении глюкозы какие-либо промежуточные продукты; оставляется также без внимания возможность, выяснившаяся при изучении ацетолиза (ср. стр. 339), а именно, что глюкоза, в смысле точной химической структуры (положение кислородного мостика оксидной формы), вовсе не содержится как таковая в молекуле целлюлозы.

Для гидролиза целлюлозы кислотами по существу одинаково применимы все кислоты, поскольку они растворяются в воде. Наиболее подробно изучено действие серной и соляной кислот. Но существует большое число исследований гидролизующего действия и других кислот, напр. азотной кислоты,² для которой следует учесть также и ее окисляющее действие

¹ Ср. C. G. Schwalbe, Z. Angw. 37, 218 (1924).

² J. A. Barral и Salvétat, A. ch. [5] 9, 129 (1876); C. r. 81, 1189 (1875); C. Koeschlin, Ch. Z. 12, 546 (1888); A. Scheurer, Bl. M. 58, 364 (1888).

на продукты гидролиза;¹ далее фосфорной и фосфористой² кислот, борной кислоты,³ плавиковой кислоты,⁴ бромистоводородной и иодистоводородной кислоты,⁵ Применяли также и комплексные кислоты напр., железистосинеродистоводородную и кремнефтористоводородную кислоты,⁶ а также органические кислоты, напр. муравьиную,⁷ уксусную⁸ и особенно щавелевую⁹ кислоты, далее оксикислоты вроде молочной кислоты,¹⁰ винной кислоты, лимонной кислоты, которые могут при подходящих условиях оказывать сильное гидролизующее действие.

Хотя в перечисленных случаях и не всегда доказывали присутствие глюкозы, так как в свое время (некоторые из исследований производились уже давно) главное внимание обращалось на свойства остающегося волокна, а не на продукты, перешедшие в реакционный раствор, в настоящее время можно с уверенностью сказать, что и в сомнительных случаях главным продуктом гидролиза является глюкоза.

Гидролиз целлюлозы серной кислотой

В дальнейшем мы приведем обзор зависимости образования глюкозы от температуры и концентрации кислоты при гидролизе целлюлозы серной кислотой.

Многokратно устанавливался факт,¹¹ что холодная разведенная серная кислота не действует заметно на целлюлозу хлопка. По Кехлину, холодная серная кислота действует на целлюлозу лишь при концентрации выше 44%, тогда как Ост и Вилькенинг указывают, что действие серной кислоты прекращается уже при концентрации ниже 60%. В настоящее время мы знаем, что термином „воздействие“ обозначают два рода изменений целлюлозы. К первому относятся изменения свойств, вызываемые набуханием целлюлозных волокон под действием кислот. Второй род обнимает химические изменения, состоящие, в основном, в присоединении воды и являющиеся, как уже было выше подчеркнуто, собственно гидролизом целлюлозы. В то время как раньше вовсе нельзя было, или же можно было лишь очень приблизительно различать границу между набуханием и гидролизом, теперь, благодаря применению новых методов (ср. стр. 175), мы находимся в лучшем положении, поэтому мы можем отличить изменения, происходящие с целлюлозой при набухании, от химического расщепления ее и описать набухание и изменение состояния целлюлозы в отдельной главе.

К сожалению, не имеется еще точных опытов, на основании которых можно было бы несколько точнее судить о концентрации серной кислоты, при которой начинается гидролитическое расщепление при комнатной температуре. На основании старых исследований о действии серной кислоты трудно судить о том, происходит ли при „начинающемся воздействии“ холодной серной кислоты (т. е. по Кехлину и Осту, при концентрации выше 50%), также заметное образование продуктов гидролитического распада, или не происходит. Хотя и оказалось целесообразным при проведении

¹ Cross-Bevan, стр. 56.

² A. Scheurer, Bl. M. 74, 214 (1904); Ср. E. Grandmougin, Z. F. I. 6, 3 (1907).

³ J. A. Barral и Salvétat, A. ch. [5] 9, 129 (1876).

⁴ A. Girard, A. ch. [5] 24, 337/384 (1881); G. Stein, Ch. Z. 33, 233 (1909); R. Willstätter, L. Zechmeister, B. 46, 2401 (1913).

⁵ A. Girard, A. ch. [5] 24, 337/384 (1881); R. Willstätter и L. Zechmeister, B. 46, 2401 (1913).

⁶ C. Schwalbe, 71/72.

⁷ E. Knecht, J. Ind., 38, 700 (1909).

⁸ A. Girard, A. ch., [5] 24, 337/384 (1881).

⁹ Calvert, Bl. M. 29, 208 (1858); E. Simonsen, Z. Angw. 11, 220 (1898); A. Scheurer Bl. M. 74, 216/219 (1904); E. Heuser и F. Eisenring, Cell. 4, 13, 25 (1923).

¹⁰ A. Scheurer, Bl. M. 74, 211/219 (1904).

¹¹ C. Koechlin, Bl. M. 55, 546 (1888); H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910).

гидролиза подвергать целлюлозу предварительной обработке холодной концентрированной серной кислотой,¹ но для дальнейшего перевода в глюкозу все же необходимо последующее сильное разбавление и нагревание до более высокой температуры. Повидимому обработка целлюлозы холодной серной кислотой повышенной концентрации только подготавливает целлюлозу к гидролизу, при чем она набухает и образуются различные виды набухшей целлюлозы, вроде так называемой „целлюлозы Гинье“², „амилоида Флехсига“³ или „ацидцеллюлозы Экстрема“^{4,5}; Эти соединения, являясь более диспергированными формами целлюлозы, легче подвергаются гидролизу, чем „плотное“⁶ природное волокно. Поэтому можно, не впадая в ошибку, поставить на первый план при обсуждении химического расщепления действие теплой серной кислоты; многократно же описанные препараты целлюлозы, полученные при действии холодной серной кислоты, будут описаны в соответствующих главах о набухании, растворении и осаждении целлюлозы, хотя при этом следует принять во внимание то обстоятельство, что все эти препараты загрязнены продуктами гидролиза.

Тогда как холодная разведенная серная кислота совсем не действует на целлюлозу,⁷ при применении горячей разведенной серной кислоты вскоре начинается гидролиз. Прежние исследователи не изучали систематически действия горячей 0,2% до 10% серной кислоты⁸ и лишь в исключительных случаях определяли количество образовавшейся глюкозы. Чаще всего ограничивались только изучением изменения крепости волокна. Результаты старых исследований приведены в таблице 37.

Впоследствии были поставлены систематические опыты гидролиза целлюлозы серной кислотой с целью изучения процесса осахаривания древесины,⁹ при чем главное внимание было обращено на количество образующейся глюкозы.

Первые исследования, признанные позднее в основе правильными, были произведены еще Браконно,¹⁰ который обрабатывал различные целлюлозные материалы, напр. коноплю, лен и муку из белого бука холодной 91%-ой серной кислотой, затем разбавлял водой и нагревал. Для изолирования образовавшегося сахаристого вещества он осаждал серную кислоту известью. Браконно указывает, что из льна с теоретическим выходом получается сахаристое вещество, которое он принял, судя по его внешнему виду и по способности к сбраживанию, за глюкозу.

Позднее Флехсиг¹¹ опубликовал точный экспериментальный материал, на основании которого впервые можно было вывести заключение о возможности количественного превращения целлюлозы в глюкозу. Выработанная Флехсигом методика послужила основой всех дальнейших работ.

Флехсиг впервые применил в своем исследовании целлюлозу хлопка, именно гигроскопическую вату Брунса, так что выработанная им рецептура

¹ E. Flechsig, вып. 7, 523 (1883); H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910); ср. Schwalbe и Schulz, B. 43, 913 (1910), особенно стр. 915; C. W. Monier-Williams, Soc. 119, 803, (1921); J. C. Irvine и E. L. Hirst, Soc. 121, 1585 (1922); A. Kiesel и N. Semjanowski, B. 60, 333 (1927).

² C. r. 108, 1258 (1889).

³ E. Flechsig, вып. 7, 523 (1883).

⁴ G. Eckström, Герм. пат. 193 112 (1906) и 207 354 (1907).

⁵ C. G. Schwalbe и W. Schulz, B. 43, 913 (1910); Z. Angw. 26, 499 (1913).

⁶ Справ. K. Hess, A. 435, 122 (1923).

⁷ Холодная разведенная кислота реагирует лишь при высыхании на волокне. Это действие было впервые открыто Жираром (ср. стр. 290), но ни в коем случае не может быть названо, как это часто случается, действием разведенной кислоты. Условия реакции при подобной обработке недостаточно выяснены.

⁸ Ср. определение неочищенного волокна по способу Weender'a, напр. у J. König'a, Ch. d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, т. III, ч. I, Berlin 1910, 451.

⁹ Ср. E. Simonsen, Z. Angw. 11, 195, 219 (1898); Th. Koerner, Z. Angw. 21, 2353 (1908); P. Klason и O. Fagerlind, Die Hydrolyse d. Zellulose u. des Holzes, Stuttgart 1915; E. Hägglund, Die Hydrolyse Stuttgart, 1915; Ahrens, ch.-techn. Vorträge.

¹⁰ H. Braconnot, A. ch. (2) 12, 172 (1819); 25, 81 (1827).

¹¹ E. Flechsig, H. 7, 524 (1882).

ТАБЛИЦА 37

Действие серной к-ты различной концентрации на волокнистую целлюлозу

Препарат целлюлозы	Концентр. серн. к-ты в %	Т-ра	Время действ. в мин.	Результат
1. Хлопок	0,2	80°	30	Почти не действует ¹
2. "	0,2	80°	60	Заметное ослабление волокна
3. "	0,4	80°	30	Подобно 2
4. "	0,2	90°	60	Более сильное ослабление волокна
5. "	10	80°	1	Не действует ²
6. "	10	80°	15	Начинающееся ослабление волокна
7. "	10	80°	30	Значительное ослабление волокна
8. Шведская фильтр. бумага	1,25	100°	30	Почти не действует ³
9. "	5	100°	30	0,64 % сахара от веса целлюлозы

пригодна только для этого материала, что не следует забывать при рассмотрении позднейших исследований (ср. стр. 315). Одним из важнейших результатов работы Флехсига было установление того, что глубокий гидролиз целлюлозы до глюкозы возможен лишь при помощи реактивов, являющихся одновременно растворяющими и гидролизующими агентами. Сообразно с этим по Флехсигу осахаривание идет в две фазы. Первой фазой является подготовка к гидролизу: происходит растворение целлюлозы, которое совершается быстро и гладко при применении умеренно концентрированной серной кислоты. Высококонцентрированная серная кислота не подходит, так как при этом происходит обугливание, которое хотя и незначительно при подходящих условиях, но все же является препятствием для дальнейшего процесса.

Подходящей для растворения концентрацией кислоты является по Флехсигу примерно 70%; в эту кислоту при охлаждении вносится воздушно-сухая гигроскопическая вата. Наиболее благоприятная продолжительность такой обработки по Флехсигу — 1 час, после чего полезно добавлять воду. Критерием пригодности раствора для последующего процесса осахаривания является, по Флехсигу, исчезающая прозрачность раствора при прибавлении воды в количестве около $\frac{2}{3}$ первоначального объема. Необходимо отметить, что указанное время подготовки раствора относится только к примененному Флехсигом препарату, т.-е. к гигроскопической вате, которая, как известно, растворяется особенно легко благодаря предварительной подготовке. Приведенное время недостаточно для других препаратов целлюлозы.⁴ Возможно, что происходящие при растворении изменения целлюлозы аналогичны с изменениями ее в растворах нейтральных солей и т. п. (см. стр. 298). Здесь следует только подчеркнуть, что существенной предпосылкой для успешного гидролиза является происходящее одновременно с набуханием разрушение целлюлозы; еще не выяснено, существует ли оптимум набухания

¹ A. Scheurer, Bl. M. 55, 364 (1888).

² C. Koechlin, Ch. Z. 12, 546 (1888).

³ G. Kühn, Aronstein и H. Schulze, Journ. f. Landwirtschaft 1866, 289.

⁴ C. G. Schwalbe и W. Schulz, B. 43, 915 (1910); H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910).

для гидролиза, который может быть и не совпадает с тем состоянием, когда целлюлоза кажется невооруженному взгляду „растворенной“.¹

Второй стадией является собственно гидролиз. На основании существующих наблюдений гидролиз лучше всего протекает при значительном разбавлении первоначального раствора и только при температуре кипения или лучше под давлением (120°).

Флехсиг не приводит подробно причин вызывающих необходимость значительного разбавления кислоты. Позднее Ост и Вилькенинг² подробнее повторили опыты Флехсига и указали, что теплые недостаточно разведенные кислоты разрушают глюкозу, при чем образуются левулиновая и муравьиная кислоты и гуминовые вещества; таким образом выход глюкозы тем больше, чем больше разведение кислоты во время гидролиза. Воль и Блумрих³ обратили внимание на то, что теплой концентрированной кислоты следует избегать также вследствие реверсивного действия⁴ ее на образовавшуюся глюкозу. С другой стороны повидимому осахаривание холодной концентрированной серной кислотой происходит, в противоположность соляной кислоте (ср. стр. 316), недостаточно полно; кроме того, при продолжительном воздействии появляются вторичные продукты разложения глюкозы.

Флехсиг определял выход глюкозы по восстановительной способности, определявшейся по обычному методу Фелинга-Аллина.⁵ Глюкоза была впервые точно идентифицирована после выделения по удельному вращению и по восстановительной способности.

В таблице 38 приведена зависимость выхода глюкозы от температуры концентрации кислоты и концентрации углевода; таблица составлена по данным опытов Флехсига.

Подготовительное растворение целлюлозы выполнялось следующим образом:

5 г воздушно-сухого (=4,46 г. сухого) обезжиренного хлопка смешивали при охлаждении с 40 г 70%-ой серной кислоты и оставляли стоять в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем добавляли $\frac{3}{4}$ объема воды и оставляли стоять в течение 24 часов; ⁶ после дальнейшего разбавления раствор подвергали полному гидролизу. Приведенные в таблице числа относятся к гидролизованым растворам.

Из таблицы видно, что для максимального осахаривания целлюлозы необходимо поддерживать во второй стадии процесса наивозможно низкую концентрацию углевода и кислоты и наивозможно высокую температуру. На основании приведенных опытов можно считать доказанным полный гидролиз целлюлозы в глюкозу.

Опыты Флехсига были подтверждены 28 лет спустя Остом и Вилькенингом.⁷ Эти исследователи дают для растворения больший промежуток времени, чем Флехсиг, а именно 3 часа для 72% кислоты и 24 часа для 65% серной кислоты (на 1 г целлюлозы⁸ от 8 до 13 г кислоты). Количество образующейся во время реакции глюкозы авторы исследования определяли не только при помощи медноаммиачного раствора (по восстановительной способности), но и при помощи поляриметрического измерения.

Они нашли, что выделенный сахарный сироп полностью закристаллизовывается через несколько дней и что препараты после однократной перекристаллизации имеют удельное вращение, соответствующее чистой d-глюкозе. Кроме глюкозы было найдено в качестве продуктов расщепления глюкозы около 5% органических кислот; повидимому промежуточно образуется ω-окси-

¹ Ср. опыты Flechsig'a H. 7, 526 (1882).

² H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910); ср. также C. F. Cross, E. J. Bevan и W. Smith, B. 28, 1943 (1903); A. L. Stern, Soc. 67, 74 (1895); ср. R. Pummerer и W. Gump, B. 56, 999 (1923).

³ A. Wohl и K. Blumrich, Z. Angw. 34, 17 (1921).

⁴ A. Wohl, B. 23, 2097 (1890).

⁵ F. Allihn, J. pr. 22, 46 (1880).

⁶ Флехсиг пишет, l. c. стр. 530: „довольно долго“. Но из других его указаний, l. c. стр. 528 и 536, видно, что он работал так, как указано выше.

⁷ H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910); ср. так же H. Ost, B. 46, 2995 (1913).

⁸ Из приведенных данных не видно, работали ли названные исследователи, так же как Флехсиг, с гигроскопической взтой. Во всяком случае они пользовались хлопковым препаратом. Ср. диссерт. H. Mühmeister, Hannover 1913, стр. 8.

ТАБЛИЦА 38

Зависимость выхода глюкозы при гидролизе гигроскопической ваты серной кислотой от температуры и концентрации кислоты и углевода по Флехсигу

Содерж. серной к-ты в % SO ₃	Содерж. углевода (содерж. исходн. хлопка в %)	Темп. гидролиза	Время гидролиза в час.	Колич. хлопка, гидролизованного до глюкозы в %
1,2	3	95°	3	25
1,2	3	95°	4,5	50,6
1,2	3	95°	6	54,8
1,2	2,5	95°	3	31,2
1,2	1,25	95°	3	36,2
2	3	95°	3	28
2	3	95°	10	60
2	0,7	95°	1	53
2	0,7	95°	2	65
2	0,7	95°	3	68
1,75	0,3	95°	3	89
2	0,5	104°	5	95,6
2	0,5	104°	8	96,7
2	0,5	104°	12	91,9
2	1	104°	5	70,8
2	1	104°	7	75,6
2	1	104°	13	86,2
1	0,5	104°	5	70,7
1	0,5	104°	8	80,1
1	0,5	104°	12	86,8
4	0,5	104°	5	96,9
4	0,5	104°	8	95,4
4	1	104°	3	96,9
4	1	104°	5	94,6
4	1	104°	8	90,9
1,4	0,3	120°	3	96
2	1	120°	3	98,6
2	1	120°	5	95
2	0,5	120°	5	98

метилфурфурол (ср. стр. 78).¹ Результаты опытов Оста и Вилькенинга приведены в таблице 39.

Для опытов № 1—10 была взята для растворения 72% серная кислота, для опытов № 11—16—65% серная кислота. При проведении опытов № 1—16 поддерживалась комнатная температура, во время опытов № 17 и № 18 — +10°.

На основании этих опытов Ост делает вывод, что при осахаривании целлюлозы до d-глюкозы может быть достигнут выход в 90—95%.

Позднее Мюльмейстер² применил методику Оста и Вилькенинга к различным другим препаратам целлюлозы и нашел, что американский неочищенный хлопок, клетчатка Риттера-Келльнера, целлюлоза соломы и вискозный шелк дают глюкозу с таким же высоким выходом, какой получали Ост и Вилькенинг.

Швальбе и Шульц³ оказались менее счастливыми при повторении работы Флехсига. Полученное ими количество глюкозы не превышало 44% от теории. Симонсен⁴ и Кернер,⁵ изучавшие гидролиз целлюлозы

¹ Возникновение кислых продуктов реакции при кипячении целлюлозы с кислотами наблюдал также E. Simonsen, Z. Angw. 11, 224 (1898); ср. R. Pummerer и W. Guhr, B. 56, 999 (1923).

² H. Mühlmeister, Diss. Hannover 1913, стр. 9 и 11.

³ C. G. Schwalbe и W. Schulz, B. 43, 913 (1910).

⁴ E. Simonsen, Z. Angw. 11, 194, 219 (1898).

⁵ Th. Koerner, Z. Angw. 21, 2353 (1908).

с технической целью, исходя из сульфитной целлюлозы, фильтровальной бумаги и из целлюлозы соломы, также не достигли выходов глюкозы, полученных Флехсигом. При кипячении целлюлозы под давлением с разведенной серной кислотой Симонсен также не получил выхода глюкозы выше 45%. Работы эти в значительной мере ослабили веру в правильность результатов, полученных Флехсигом.

Ост и Вилькенинг доказали, что причиной плохих выходов Симонсена является вторичное разрушение;¹ после того, как правильность выводов Флехсига была установлена опытами Оста, а затем и многочисленных других исследователей (см. ниже), мне кажется делом чести подчеркнуть, после десятилетий непризнания работ Флехсига, что уже 44 года тому назад он доказал, что целлюлоза при помощи серной кислоты количественно гидролизуется в d-глюкозу.

Недавно способ Флехсига был несколько улучшен Монье-Вильямсом² в отношении изолирования образующейся глюкозы. В то время как Ост и Вилькенинг получали образующуюся при гидролизе глюкозу в виде сиропа, который закристаллизовывался в течение нескольких дней и только после однократной перекристаллизации выделял чистую d-глюкозу, Монье-Вильямс получил глюкозу быстрее, проще и, очевидно, с большим выходом, растворяя сахарный сироп Флехсига-Оста в кипящем метиловом спирте (с обратным холодильником) и очищая его животным углем. Остаток жидкости после упаривания в вакууме целиком закристаллизовывается и после однократной перекристаллизации из абсолютного спирта выход чистой d-глюкозы достигает 90,7% от теории.

Недавно Кизель и Семигановский³ сообщили, что им удалось количественно осахарить целлюлозу 80%-ной серной кислотной; однако это

ТАБЛИЦА 39

Выход глюкозы при гидролизе целлюлозы серной кислотой по Осту и Вилькенингу

№	Растворено		Время растворения в час.	Разведено до		Вид раствора	Кипячение		Выход		[α] _D ²⁰
	Целлюлоза в г	H ₂ SO ₄ в см ³		H ₂ SO ₄ в %	Целлюлоза в %		Темпер.	Время в час.	d-глюкоза в % ⁴	Кислоты	
1	5	50	3	3	0,25	Прозрач.	120°	1	113,5	5,9	+ 29,4
2	5	50	3	3	0,25	"	120°	2	112,0	6,4	+ 40,2
3	5	50	3	3	0,25	"	110°	1	100,4	5,1	+ 43,6
4	5	50	3	3	0,25	"	110°	2	109,4	4,3	+ 44,8
5	2	10	1	1,2	0,2	Осадок	100°	5	73,4	—	—
6	2	10	1	1,2	0,2	"	120°	2	90,3	—	—
7	2	10	3	1,2	0,2	"	100°	5	94,5	—	—
8	2	10	3	1,2	0,2	"	120°	2	102,4	—	—
9	2	10	24	1,2	0,2	"	100°	5	98,7	—	—
10	2	10	24	1,2	0,2	"	120°	2	101,4	—	—
11	1	10	20	2	0,2	Мутный	120°	1,5	71,6	5,6	—
12	1	10	22	2	0,2	"	120°	1,5	102,2	3,3	—
13	1	10	24	2	0,2	Прозрач.	120°	1,5	97,3	3,9	—
14	1	10	20	2	0,2	Мутный	140°	1,5	73,4	10,8	—
15	1	10	22	2	0,2	"	140°	1,5	88,5	10,5	—
16	1	10	24	2	0,2	Прозрач.	140°	1,5	80,3	10,3	—
17	1	10	24	2	0,2	Мутный	120°	1,5	80,1	3,4	—
18	1	10	48	2	0,2	Прозрач.	120°	1,5	94,8	3,8	—

¹ Ср. H. Ost и Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910), а также A. L. Stern, Soc. 67, 74 (1895).

² G. W. Monier-Williams, Soc. 119, 804 (1921).

³ A. Kiesel и N. Semiganowsky, B. 60, 333 (1927).

⁴ Определена восстановительной способностью слабощелочного раствора, освобожденного от серной к-ты при помощи бария; теоретически 100 ч. безводной целлюлозы дают 111,1 ч. d-глюкозы.

⁵ Чистая d-глюкоза имеет [α]_D²⁰ = + 52,43° (окончат. величина); вращение значительно меньше в присутствии небольших примесей, ср. Ost, B. 46, 296 (1913).

утверждение не было подтверждено Людтке.¹ Наоборот, Людтке показал что при условиях гидролиза из глюкозы всегда образуются в небольших количествах другие продукты, вроде органических кислот и ω -оксиметилфурфуrolа, которые делают невозможным количественное выделение глюкозы.

Гидролиз соляной кислотой

Гидролиз соляной кислотой оставался первое время на заднем плане по сравнению с гидролизом серной кислотой. Так же как и при серной кислоте изучение действия соляной кислоты ограничивалось первоначально технически интересным ослаблением волокна.² Жирар³ установил, что сухой хлористоводородный газ не действует на сухое целлюлозное волокно и что не происходит также заметной адсорбции,—отсюда можно сделать вывод, что соляная кислота может химически изменять целлюлозу только в присутствии воды. Если же в волокне имеется вода, напр. в виде воды набухания, то вскоре наблюдается глубокое разрушение структуры волокна.⁴

ТАБЛИЦА 40

Действие разведенной соляной кислоты на целлюлозное волокно

Препарат целлюлозы	Концентр. соляной к-ты в %	Температу- ра	Время ре- акции в час.	Результат
1. Льняное воло- кно	3	Ком- натная	2,5	Заметное ослабление воло- кна ⁵
2. Льняное воло- кно	3	"	24	Волокна ослаблены на по- ловину ⁵
3. Хлопок	3	Ок.100°		4% перешло в раствор ⁶
4. Линтер	3	"	12	7,5% целлюл. растворилось в виде сахар, вещ. ⁷
5. Фильтров. бум.	5	"	48	49% превратилось в виде сахар, вещ. ⁸
6. Льняное воло- кно	6	21°	1	Не реагирует ⁹
7. Льняное воло- кно	20	21°	1	"
8. Льняное воло- кно	33,6	21°	1	"
9. Льняное воло- кно	33	21°	24	Хрупкая гидроцеллюлоза ¹⁰
10. Льняное воло- кно	35—37	Ком- натная		Камедоподобная масса
11. Фильтр. бумага	35—37			Распадение в кашеобразную массу и частичное раство- рение ¹¹

¹ M. Lüdtke, A. ch. 456, 222 (1927).

² Ср. J. A. Barral и Salvetat, A. ch. (5) 9, 129 (1876); E. Blondel, Bull. Rouen 10, 472 (1882).

³ A. Girard, A. ch. (5) 24, 337 (1881).

⁴ Раньше это объяснялось образованием „гидроцеллюлозы“ (ср. стр. 290); описанное дей-
ствие нашло техническое применение для так называемой карбонизации полшерстяного триппа;
при этой обработке хлопок легко разрушается горячим хлористоводородным газом. Loeblner,
Carbonisation, стр. 57, 223.

⁵ J. Kolb, Bl. M. 38, 922 (1868).

⁶ B. Ruszkowski и E. Schmidt, Ch. Z. 33, 949 (1909).

⁷ A. Wohl и K. Blumrich, Z. Angw. 34, 18 (1921).

⁸ E. Flechsig, H. 7, 525 (1882).

⁹ G. Witz, Bull. Rouen 10, 438/439 (1882).

¹⁰ A. Girard, A. ch. (5) 24, 337/384 (1881).

¹¹ A. Béchamp, J. pr. (I) 69, 449 (1857); A. ch. (3) 48, 458 (1856); C. r. 42, 1210 (1856); 51, 255
(1860); 100, 370 (1885).

В настоящее время мы знаем, что действие соляной кислоты на целлюлозные волокна отнюдь не должно проявляться непременно в изменении самого вещества целлюлозы. Волокна могут потерять под влиянием реактива важные механические свойства, прежде чем существенная часть целлюлозы изменится химически. Происходящие процессы протекают в большой мере аналогично процессам при обработке холодной концентрированной серной кислотой. Здесь нас интересует вопрос, каким образом целлюлоза расщепляется химически при гидролизе, переходя через эти изменения состояния. К сожалению известно слишком мало исследований, точно описывающих процесс деструкции и его зависимость от температуры и концентрации кислоты. Более старые работы, главным образом из области низких концентраций кислоты, результаты которых вкратце приведены в таблице 40, дают очень немного для разрешения этого вопроса.

Насколько описанные несистематические опыты допускают сравнение с действием серной кислоты на хлопковые волокна, соляная кислота как будто немного действует на волокна уже при низкой концентрации; для разведенной серной кислоты подобное явление пока не наблюдалось. До сих пор не выяснено, происходит ли при этом гидролиз. Несомненное различие наблюдается при сравнении действия концентрированных серной и соляной кислот. Впервые это различие отметил еще Флехсиг.¹ Различие состоит в том, что концентрированная соляная кислота является плохим растворителем для целлюлозы, в то время как концентрированная серная кислота хорошо растворяет ее. По всей вероятности причиной этого является то, что целлюлоза, соприкасаясь с концентрированной серной кислотой, превращается в растворимые сернокислые эфиры (ср. стр. 281), тогда как соляная кислота не этерифицирует целлюлозу. Отсутствие растворяющей способности является по Флехсигу причиной неполноты гидролиза целлюлозы до глюкозы при помощи соляной кислоты обычной концентрации. Предположение Флехсига подтверждено подробным исследованием Вильштеттера и Цехмейстера.²

Вильштеттер и Цехмейстер заметили, что в противоположность обычной продажной концентрированной соляной кислоте (37—38%), растворяющей целлюлозу лишь отчасти — более концентрированная кислота, содержащая больше 40% хлористого водорода (около 41%) растворяет в несколько секунд до 15% целлюлозы хлопка.

Особенно интересно было бы выяснить причину гладкого растворения при таких повышенных концентрациях (ср. стр. 231). В подобных растворах целлюлоза вскоре гидролизует. В первые 30—45 минут целлюлоза при комнатной температуре повидимому еще не изменяется химически и наблюдается только изменение физического состояния вследствие набухания. В течение указанного промежутка времени по Вильштеттеру и Цехмейстеру уже при разведении водой количественно выпадает „целлюлоза особого рода“, фильтрат же еще не реагирует с фелинговой жидкостью. Подобные осадки повидимому аналогичны целлюлозе Гинье, амилоиду Флехсига и т. п. Лишь при более продолжительном стоянии начинается образование глюкозы, которое можно проследить по быстро увеличивающейся восстановительной способности и при помощи поляриметрических измерений. Сейчас же после растворения целлюлозы вращение равно 0°, во время гидролиза оно возрастает и для 1% раствора достигает после 1—2 дней стояния постоянной величины. Конечная постоянная величина соответствует почти количественному осахариванию целлюлозы до d-глюкозы (96,3% теории). Определенное этим способом содержание глюкозы совпадает с найденным по восстановительной способности.

Благодаря возможности проследить процесс поляриметрически, гидролиз при помощи соляной кислоты становится одним из наиболее удобных спо-

¹ E. Flechsig, H. 7, 525 (1882).

² R. Willstätter и L. Zechmeister, B. 46, 2401 (1913).

собов количественного измерения расщепления целлюлозы до d-глюкозы. Аналогичный способ для серной кислоты непригоден вследствие образования сернокислого эфира углевода, а так же из-за трудно избегаемого при работе с серной кислотой потемнения раствора.

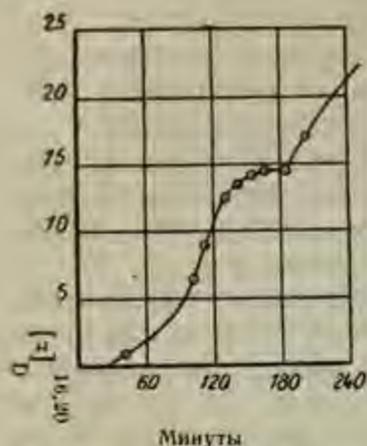


Рис. 93. Поляриметрическое изучение гидролиза целлюлозы в 40—41% соляной кислоте по Вильштеттеру и Цехмейстеру.

Время величины вращения аналогичных растворов в присутствии хлористого цинка (40% HCl и 40% хлористого цинка, 1% вещества) (ср. рис. 30 на стр. 190).

В присутствии хлористого цинка первоначальная S-образная форма кривой выражена не так ясно, как в его отсутствии (о значении S-образных кривых для протекания реакций с целлюлозными препаратами см. стр. 185). Все же и в присутствии $ZnCl_2$ отчетливо заметно замедление реакции. Мы также считаем возможным, что причиной указанного несплавного изменения кривой является образование какого-то промежуточного соединения. Необходимо обширное исследование при использовании полученных указаний для изолирования промежуточных продуктов. До сих пор при гидролизе соляной кислотой кроме глюкозы еще не найдено ни одного промежуточного соединения, которое хотя бы приближенно можно было считать однородным и которое могло бы послужить подтверждением фактического существования промежуточных продуктов.²

Вильштеттер и Цехмейстер исследовали гидролиз соляной кислотой только при низких концентрациях хлопка (1%); Воль и Круль³ нашли метод, при помощи которого можно значительно уменьшить избыток соляной кислоты. Исследователи работали аналогично тому, как было описано в более старом патенте Данжевиллье;⁴

Вильштеттер и Цехмейстер нашли, что удельное вращение гидролизуемого соляной кислотой раствора не меняется непрерывно; кривые изменения вращения во времени имеют точки перегиба и изломы (рис. 93). Шеррард и Фрельке¹ для сравнения расширили опыты Вильштеттера и Цехмейстера, исследовав целлюлозу березы, белой ели и пихты Дугласа (рис. 94) и нашли аналогичные величины вращения; в условиях работы указанных авторов кривые имеют две точки перегиба, в зависимости от материала, первая — через 1—3, вторая — через 4—7 часов.

Приведенные данные могут помочь разрешить вопрос о существовании при гидролизе промежуточных продуктов между целлюлозой и глюкозой, Вильштеттер и Цехмейстер объясняют временное прекращение изменения величины вращения появлением промежуточного соединения. Преследуя другие цели К. Гесс и Фризе исследовали изменение во

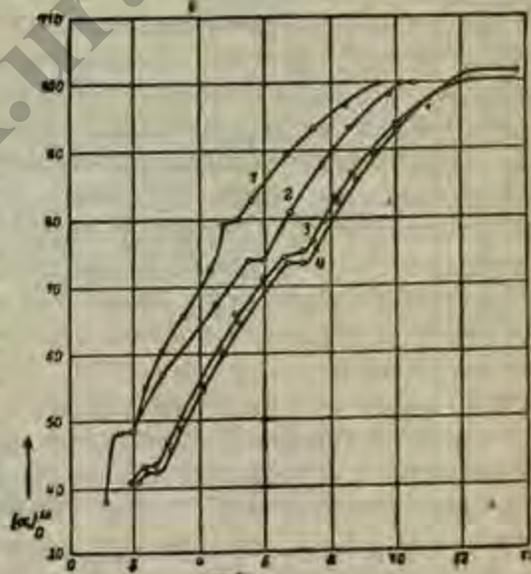


Рис. 94. Поляриметрическое изучение гидролиза различных целлюлоз в соляной кислоте

1—целлюлоза березы; 2—целлюлоза пихты Дугласа; 3—из белой ели; 4—из хлопка по Шеррарду и Фрельке.

¹ E. C. Sherrard и A. W. Froehle, Am. 45, 1729 (1923).

² Ср. также H. Pringsheim, W. Knoll и E. Kasten, B. 58, 2142 (1925).

³ A. Wohl и H. Krull, Cell. 2, 1 (1921).

⁴ Dangevillé, Герм. пат. 11 836 (1880); реф. у Wohl и Krull, l. c., стр. 1.

смоченные предварительно водой целлюлозные волокна подвергались обработке хлористоводородным газом до набухания и растворения; затем раствор оставлялся стоять при комнатной температуре до образования вследствие гидролиза растворимых углеводов, после чего хлористый водород отсасывался и сильно разведенный раствор подвергался кипячению, при чем гидролиз доходил до конца (до образования глюкозы).

Оптимальными условиями гидролиза целлюлозы хлопка оказались: для первой стадии гидролиза—смачивание хлопка трехкратным количеством воды, насыщение хлористоводородным газом при охлаждении и стояние смеси в течение 5 часов при 20°. Перед второй стадией гидролиза соляная кислота отгонялась в вакууме до 2—3% от веса остающегося полутвердого сиропа. Для количественного осахаривания оказалось полезным разбавление смеси до содержания около 10% углеводов и 8—9-часовое кипячение.

Воля и Круль определяли содержание глюкозы при помощи медного числа и получили при указанных условиях выход глюкозы, равный 97% от теории.

Способ работы Данжевиллье-Воля в известном смысле является крайним случаем¹ метода Кневенагеля для получения „гидроцеллюлозы“ (ср. стр. 294). При обильном смачивании целлюлозного волокна водой пропускаемый хлористоводородный газ постепенно растворяет и затем полностью осахаривает целлюлозу; при незначительном же содержании влаги в волокне (5—10%) хлористоводородный газ очевидно лишь незначительно гидролитически изменяет волокно и ведет к образованию более растворимой и более реакционноспособной формы целлюлозы (ср. стр. 295, 311). Повидимому в присутствии небольшого количества воды соляная кислота реагирует так же, как и при реакции Данжевиллье-Воля, а поэтому можно предположить, что причиной возникновения более растворимой формы целлюлозы (целлюлозы А) является незначительная примесь продуктов гидролиза. Понятно, что эти продукты, растворимые в воде и равномерно (интрамицеллярно) расположенные внутри целлюлозных волокон, делают препараты Кневенагеля более рыхлыми и более растворимыми.

Ирвин² с сотрудниками предложил интересное видоизменение гидролиза целлюлозы соляной кислотой: он исходил из триацетата целлюлозы и обрабатывал вещество в трубке под давлением при 125° 0,75%-ным раствором хлористого водорода в метиловом спирте. Ацетилцеллюлоза в этих условиях расщепляется до метилглюкозида, который выделяется в кристаллическом виде с выходом 95,5% от теории.

Кроме серной и соляной кислот количественный гидролиз до глюкозы не был произведен с другими кислотами; при помощи других кислот не удалось получить каких-либо характерных чистых промежуточных продуктов, которые облегчили бы выяснение механизма образования глюкозы.

Действие азотной кислоты изучено только с точки зрения образования гидроцеллюлозы (ср. стр. 290). Азотная кислота определенной концентрации вызывает типичные явления набухания (ср. стр. 233), а также вызывает в некоторых случаях, благодаря окисляющим свойствам, побочные реакции (ср. оксицеллюлозу, стр. 300); поэтому азотной кислотой до сих пор мало пользовались при изучении гидролиза.

Вильштеттер и Зехмейстер³ действовали на целлюлозу 48% бромистоводородной, концентрированной иодистоводородной и 70—75% плавиковой кислотой и установили, что если кислоты эти и действуют после желатинирования растворяюще, то в начале углеводов количественно может быть

¹ Ср. E. Heuser и F. Eisenring, Cell. 4, 16 (1923).

² J. C. Irvine и Soutar, Soc. 117, 1489 (1920); J. C. Irvine и E. L. Hirst, Soc. 123, 519 (1923).

³ Willstätter и Zechmeister, B. 46, 2406 (1913); ср. дисс. L. Zechmeister, Zürich 1913, стр. 38.

осижен из раствора (ср. стр. 310, 311). Очевидно в этом случае также происходит только набухание химически мало или совсем неизменной целлюлозы.

Е. Хейзер и Ейзенринг¹ обрабатывали различные препараты целлюлозы в трубке под давлением водным раствором щавелевой кислоты и нашли, что природные волокнистые препараты в лучшем случае дают наряду с побочными продуктами (ω -оксиметилфурфуролом) 15—16% глюкозы, гидроцеллюлоза Кневенагеля и вязкая целлюлоза—около 60—65% глюкозы.

Строение глюкозы

После того как рассмотренными выше работами было доказано исключительное образование одной глюкозы при гидролизе целлюлозы, чрезвычайно важное значение для вопросов строения целлюлозы приобретает строение глюкозы. Для более основательного знакомства с взаимоотношением между целлюлозой и глюкозой нам кажется целесообразным в дальнейшем вкратце остановиться на новейших взглядах на строение глюкозы.

Как известно, наши представления о строении глюкозы базируются на классических работах Эмиля Фишера, который, основываясь на известных взаимоотношениях моносахаридов,² доказал для глюкозы формулу I (см. стр. 321).³ Вследствие существования пространственных изомеров глюкозы, т. е. α и β -форм, оказалось необходимым принять асимметрию первого углеродного атома и заменить данную формулу другой, в которой, благодаря внутримолекулярной связи (по типу полуацеталей) альдегидной группы с какой либо ОН-группой (лактонное кольцо по Вант-Гоффу)⁴ появляется 5-ый асимметрический атом углерода⁵ (ср. II на стр. 321).

На современной стадии развития в первую очередь становятся вопросы о том, каково с одной стороны пространственное расположение полуацетального гидроксильного по отношению к 1 атому углерода, и с другой стороны—как расположено лактонное кольцо. На основании исследований Безекена⁷ в настоящее время предполагают, что в α -глюкозе полуацетальный гидроксил находится в *cis*-положении относительно гидроксильного соседнего С₂-атома, тогда как β -глюкозе приписывают соответствующее *trans*-положение. О положении лактонного кольца были получены обоснованные данные только в новейшее время. Первоначально считали самой вероятной⁸ формой пятичленное (фуруидное) кольцо, и все моносахариды считали производными гидрофурана, в новейшее же время, в результате опытов, при которых пользовались исключительно методом метилирования⁹ Пюрди-Ирвина, со всей строгостью установлено, что природные монозы имеют шестичленные кольца и являются, следовательно, производными гидропирана. Доказательство упростилось благодаря особенности, общей всем нормальным монозам, превращаться при известных условиях в производные с изомерным расположением кольца, именно фуруидным, т. е. как раз в те, которые по предложению

¹ E. Heuser и F. Eisenring, Cell. 4, 17/18 (1923).

² Это примерно соответствует выходу, полученному при тех же обстоятельствах с разведенной минеральной кислотой. C. G. Schwalbe, Z. Angw. 37, 218 (1924).

³ Ср. выводы у V. Meyer и P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, т. I, часть 2, стр. 960 и след., 979 и след.; H. Pringsheim, Zuckerchemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1925, стр. 157 и след.

⁴ Формула дана с соблюдением пространственного расположения; предложена A. Wohl'ем и K. Freudenberg'ом, B. 56, 309 (1923). Нумерация углеродных атомов обычно принятая.

⁵ J. van't Hoff, "Пространственное расположение атомов", 2 изд. 1894, стр. 111, реф. C. S. Hudson, Ph. Ch. 44, 487 (1903).

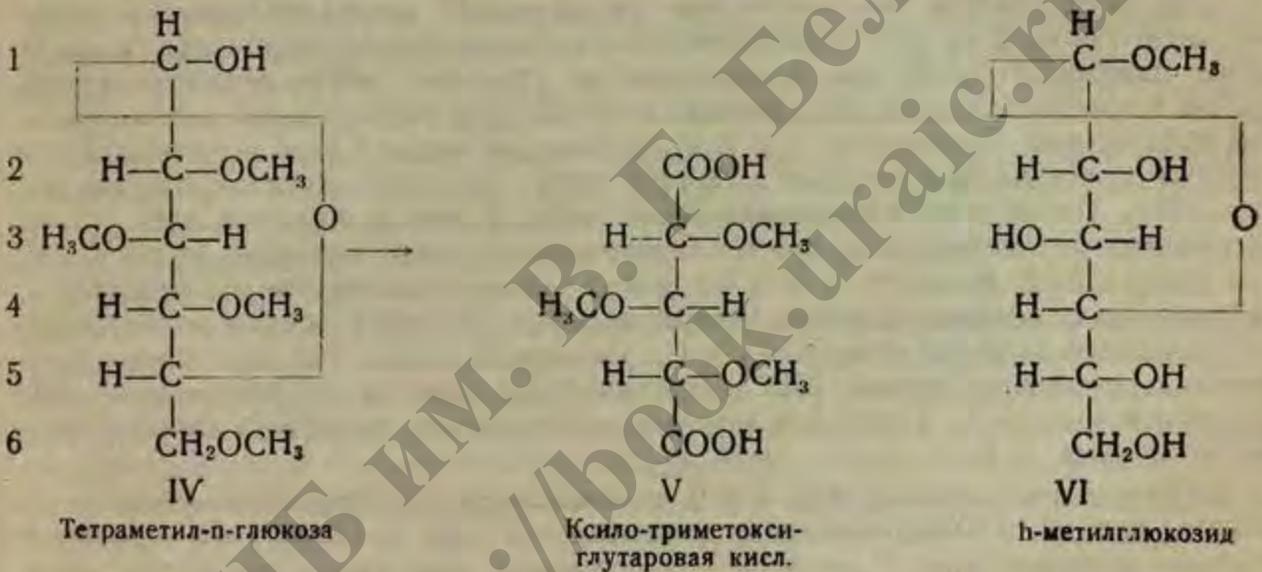
⁶ E. O. v. Lippmann, B. 29, 203 (1896); Die Chemie der Zuckerarten, Vieweg, Braunschweig (1904), стр. 297/298; C. A. Lobry de Bruyn и W. Alberda van Ekenstein, B. 28, 3081 (1895).

⁷ J. Böseken, B. 46, 2612 (1913); другой взгляд был высказан P. A. Levene и A. Sobotka, Science 63, 73 (1926); C. 1926, I, 3024.

⁸ B. Tollens B. 16, 923 (1883); E. Fischer, B. 26, 2404 (1893).

⁹ Th. Purdie и J. C. Irvine, Soc. 83, 1021 (1903), особенно стр. 1026/1027.

Толленса и Фишера считали раньше характерными для природных моносахаридов. Толчек к развитию в этом направлении дали особенно опыты Хеуордса и его сотрудников.¹



¹ Cp. W. N. Haworth, Nature 116, 430 (1925); W. Charlton, W. N. Haworth и St. Peat, Soc. 128, 89 (1926).

Доказательство существования гидропиранового кольца в нормальной глюкозе (п-глюкозе) и гидрофуранового в некоторых производных глюкозы, которые по целесообразному предложению Шлюбаха обозначают как производные гетероглюкозы (h-глюкозы), пока гипотетической, состоит вкратце в следующем:

1. п-глюкоза (II стр. 321) превращается обработкою диметилсульфатом и щелочью в тетраметил-п-метилглюкозид (III), из которого получается тетраметил-п-глюкоза (IV), которая при окислении азотной кислотой дает, наряду с диметоксиянтарной кислотой, ксилотриметоксиглутаровую кислоту (V).¹ Последняя может образоваться из тетраметилглюкозы только в том случае, если метоксильные группы распределены, как в IV, т. е. лактоидный кислородный мостик соединяет 1 и 5 атомы углерода. Если при образовании тетраметилглюкозы из п-глюкозы не происходит перемещения кислородного мостика, то п-глюкозе следует приписать формулу II. Это предположение оправдывается с достаточной точностью, так как h-метилглюкозид Э. Фишера (VI), соответствующий нормальному метилглюкозиду, при метилировании в тех же условиях дает тетраметил-h-метилглюкозид (VII),² так что можно предположить, что в этих случаях лактоидное кольцо не изменяется при действии щелочи.

2. Если не считать показательным расщепление тетраметилглюкозы азотной кислотой по Хэрсту из-за возможности³ смещения метоксильных групп, то более надежной базой для доказательства строения могут служить превращения триметилглюкозы, получаемой хотя бы при расщеплении метилированной целлобиозы. Положение 2, 3, 6 метоксильных групп в этой метилированной глюкозе доказано Ирвином и Хэрстом⁴ с большей достоверностью (стр. 333). Так как метилирование диметилсульфатом и щелочью дает тот же тетраметил-метилглюкозид, что и получаемый из самой глюкозы, то очевидно, что углеродные атомы 2, 3 и 6 не могут принимать участия в образовании кислородного мостика глюкозы; таким образом остается только возможность кислородного мостика между C₁ и C₄, или же C₁ и C₅. Так как, кроме того, переход диацетонглюкозы (IX) в тетраметил-h-глюкозу подтверждает для последней кольцо 1, 4,⁵ то для тетраметил-п-глюкозы возможно только положение кольца 1, 5.

3. Кроме приведенных в п. 1 и 2 доказательств существования гидропиранового кольца в п-глюкозе, оно доказывается еще направлением вращения лактона монокарбоновой кислоты,⁶ получаемой окислением полностью метилированных моноз, а также скоростью, с которой лактоны превращаются в соответствующие кислоты;⁷ на этом мы не будем, однако, подробнее останавливаться.

¹ E. L. Hirst, Soc. 128, 350 (1926).

² J. Irvine, A. W. Fyfe и Th. P. Hogg, Soc. 107, 524 (1915); см. далее H. H. Schlubach и H. v. Bernhard, B. 59, 845 (1926).

³ Ср. J. C. Irvine и Th. P. Hogg, Soc. 105, 1386 (1914); P. A. Levene и G. M. Meyer, J. Bi. 54, 805 (1922); J. C. Irvine и J. M. Black, Soc. 128, 865 (1926).

⁴ J. C. Irvine и E. L. Hirst, Soc. 121, 1213 (1922).

⁵ F. Micheel и K. Hess, A. 450, 21 (1926).

⁶ J. Pryde, Soc. 123, 1808 (1923); W. N. Haworth, D. A. Ruell и G. C. Westgarth, Soc. 125, 2468 (1924); J. Pryde, E. L. Hirst и R. Humphreys, Soc., 127, 348 (1925); E. L. Hirst и G. J. Robertson, Soc. 127, 358 (1925); H. D. K. Drew, E. H. Goodyear и W. N. Haworth, Soc. 129, 1237 (1927).

⁷ W. Charlton, W. Haworth и St. Peat, Soc. 128, 89 (1926); H. D. K. Drew, E. H. Goodyear и W. Haworth, Soc. 129, 1237 (1927).

Образование ω -оксиметилфурфура

Е. Хейзер и Ф. Эйзенринг¹ исследовали количественно образование ω -оксиметилфурфура при действии водных кислот на целлюлозу.²

Они нагревали воздушно-сухой препарат целлюлозы, применяя природную волокнистую целлюлозу, вязкозный шелк и гидроцеллюлозу (Кневенагеля) с десятикратным количеством 5% раствора щавелевой кислоты, 0,36% раствора соляной кислоты³ или наконец 5% серной кислотой в запаянной трубке в течение получаса при 180°. Из реакционной массы уксусным эфиром извлекали оксиметилфурфуrol, который был идентифицирован при помощи цветных реакций, фенилгидразона⁴ и ангидрида,⁵ получаемого при перегонке и плавящегося при 112°. Выход (см. табл. 41) определяется взвешиванием после отгонки уксусного эфира.

Образование ω -оксиметилфурфура и его производных было поставлено в связь с вопросами строения целлюлозы. Мы остановимся подробнее на этом в главе, посвященной вопросам строения. Здесь укажем лишь на выводы, важные для анализа клеточных стенок.

Как указывалось в главе об аналитическом определении сопутствующих углеводов (см. стр. 77), для доказательства наличия пентозанов пользуются их превращением в фурфуrol при кипячении с кислотами. С другой стороны было подчеркнuto, что доказательство присутствия фурфураля наряду с оксиметилфурфуолом особенно затруднительно в случае малых количеств, что чаще всего и имеет место. По наблюдениям Хейзера и Эйзенринга при действии нагретых кислот на целлюлозу всегда следует считаться с возможностью образования оксиметилфурфураля.

Поэтому, при существующей возможности превращения ω -оксиметилфурфураля в фурфуrol (стр. 79), становится вполне понятным, что доказа-

ТАБЛИЦА 41

Выход оксиметилфурфураля из целлюлозы при действии водных кислот по Хейзеру и Эйзенрингу

Препарат целлюлозы	количество образовавшегося ω -оксиметилфурфураля в % от взятой целлюлозы		
	При щав. к-те	Солян. к-те	Серн. к-те
Естеств. волокно	0,81	0,90	2,91
Вязкозный шелк	5,74	—	—
Гидроцеллюлоза (Кневенагель)	11,86	—	—

¹ E. Heuser и F. Eisenring, Cell. 4, 30 и след. (1923).

² При определении полученных продуктов реакции Хейзер и Эйзенринг (I. с. стр. 19) допустили очевидно ошибку. Они считали полученный продукт реакции идентичным с открытым Кирмейером [Ch. Z. 19, 1004 (1895)] якобы „изомерным“ оксиметилфурфуолом и не заметили, что Ван Экенштейн и Бланксма [B. 43, 2355, 2361 (1910)] доказали, что строение препарата Кирмейера соответствует ω -оксиметилфурфурулу. Замечание Эрмана [B. 43, 2393 (1910)], на которое ссылаются Хейзер и Эйзенринг (I. с., стр. 29) и которое помещено в том же томе Berichte, что и работа Ван-Экенштейна и Бланксма, непосредственно за ней, было сделано из-за незнакомства с работой этих двух голландских химиков. Таким образом формулировка Хейзера и Эйзенринга (I. с. стр. 20) не выдерживает поэтому критики и описанный ими препарат может быть при правильном идентифицировании отождествлен только с единственно известным ω -оксиметилфурфуолом. Об ω -оксиметилфурфуоле сравни далее у И. И. Бланксма [Helv. 10, 67 (1927)].

³ Непонятно, почему соляная кислота бралась в значительно меньшей концентрации, чем щавелевая и серная.

⁴ Точка плавления фенилгидразона чистого ω -оксиметилфурфураля равна 140° (ср. литературный обзор на стр. 80 и 81). Хейзер и Эйзенринг приводят т. пл. на 6° ниже, — очевидно их препарат был недостаточно очищен.

⁵ J. Kiermeier, Ch. Z. 19, 1003 (1895).

тельство наличия и определение количества пентозанов в препаратах целлюлозы ненадежно, а при малом количестве пентозанов вовсе невозможно.¹

Т. к. ω -оксиметилфурфурол при обработке кислотами почти количественно расщепляется на левулиновую и муравьиную кислоты:²

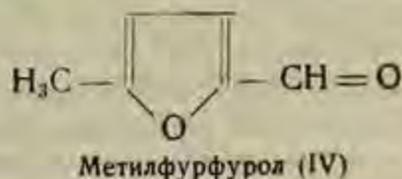
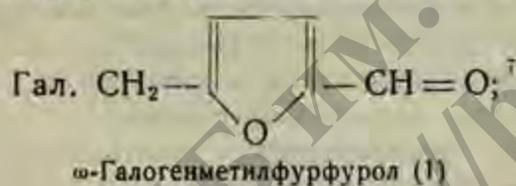


то имеется возможность объяснить образование этих кислот при нагревании³ целлюлозы с минеральными кислотами; очень вероятно, что образованию этих кислот предшествует образование ω -оксиметилфурфуrolа.⁴

Доказательство образования оксиметилфурфуrolа из целлюлозы при действии кислот и легкость расщепления его на муравьиную и левулиновую кислоты приводят к мысли искать корень ошибок Оста при определении ацетильных групп (ср. стр. 274)⁵ в этой возможности образования кислых продуктов распада углеводов. Так, например, в опытах Оста ацетильные группы ацетилцеллюлозы, как известно, отщеплялись 50%-ной серной кислотой при комнатной температуре, затем отгонялись после сильного разведения в виде уксусной кислоты и наконец определялись в перегоне титрованием последней. При этом оказалось, что кислый раствор нельзя слишком долго подвергать перегонке, так как в этом случае из-за постоянного образования малых количеств кислот (муравьиной кислоты) из углевода может получиться слишком высокое содержание уксусной кислоты.

б) Расщепление целлюлозы безводными галоидоводородными кислотами

В 1901 году английские химики Фентон и Гостлинг⁶ сделали интересное наблюдение, что целлюлоза различного происхождения и предварительной обработки, при действии нагретых растворов бром- или хлороводорода в хлороформе или четыреххлористом углеводе, превращается на 33% и соотв. на 20% от веса целлюлозы в ω -галоген-метилфурфуrolы (2-формил-5 галоген-метилфуран (I), т. е. с выходом в 20%, и соотв. 12% от теории).



Превращение происходит без доступа влаги при нагревании в запаянной трубке до 80—100° с растворами галоидоводородных кислот, насыщенными

¹ W. Gierisch, Cell. 6, 61 и 81 (1925); J. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 (1925).

² Kiermeyer, Ch. Z. 19, 1004 (1895); R. Pummerer и W. Gump, B. 56, 999 (1923).

³ H. Ost и L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 (1910); H. Ost и Th. Brodtkorb, Ch. Z. 35, 1125 (1911).

⁴ Далее вероятно, что образованию ω -оксиметилфурфуrolа предшествует гидролиз целлюлозы в глюкозу; на этом в настоящее время сходятся мнения всех исследователей.

⁵ H. Ost и T. Katayama, Z. Angw. 29, 1469 (1912); W. Schliemann, A. 378, 379 (1910); K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 64 (1923); W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 110 (1925).

⁶ H. J. Fenton и M. Gostling, Soc. 79, 362 и след., 809 (1901).

† Гал. = Cl, Br

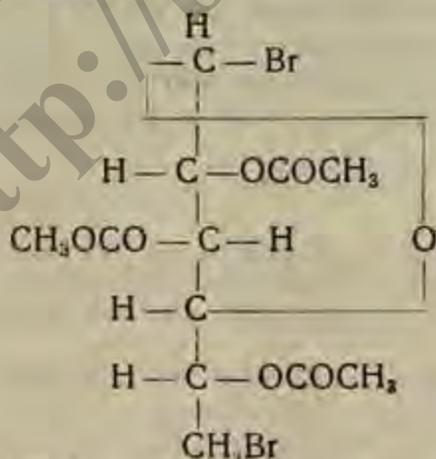
при 0°. На ряду с хорошо кристаллизующимися галогенметилфурфуролами образуется в небольших количествах глюкоза.¹ При этом, очевидно, большая часть целлюлозы превращается в черную массу,² совершенно непохожую на целлюлозу, при чем продукт этот по своим свойствам и составу напоминает так называемые гуминовые вещества,³ получающиеся при действии кислот на тростниковый сахар. Таким образом, целлюлоза при такой обработке претерпевает полное превращение.

Строение галогенметилфурфуролов выясняется из образования 5-оксиметилпирозлизовой кислоты [α -метил-ол-фуран- α' -карбоновой кислоты (II)] при кипячении с водой и окисью серебра, из образования дегидроглизевой кислоты [фуран- α - α' -дикарбоновой кислоты (III)] при действии нагретой азотной кислоты и, наконец, из образования симметричного метилфурфуrolа [2 формил-5-метилфурана (IV)] при восстановлении двухлористым оловом и соляной кислотой.

Образование галоидофурановых соединений давало неоднократно повод к выяснению их отношения к строению целлюлозы, о чем подробнее будет сказано в главе, посвященной вопросам строения.

в) Расщепление целлюлозы пятибромистым фосфором

Пятибромистый фосфор предложен Каррером и Смирновым⁴ в качестве реагента, под влиянием которого происходит глубокое расщепление целлюлозы. Эти исследователи исходили не непосредственно из целлюлозы, а из ацетилцеллюлозы, полученной по Осту.⁵ Так как впоследствии было доказано, что в основе подобной ацетилцеллюлозы лежит химически неизменная целлюлоза,⁶ то поэтому для выводов из реакций расщепления безразлично, исходим ли мы из ацетилцеллюлозы, или же из естественной волокнистой целлюлозы. По Карреру и Смирнову достаточно 10—12 минутного действия избытка пятибромистого фосфора на триацетилцеллюлозу при 90—100° для получения (с плохим выходом) дибром-триацетил-глюкозы, идентичной с синтетически полученной Фишером⁷ 1, 6-дибром-2, 3, 5-триацетил-глюкозой. Образование этой дибромглюкозы положено Каррером в основу предложенной им формулы строения целлюлозы, которую мы рассмотрим ближе в главе о вопросах строения:



1-6-дибром-2, 3, 5-триацетилглюкоза.

¹ H. J. Fenton и M. Gostling, Proc. 17, 166 (1901); ср. M. Gostling, Soc. 83, 190 (1903)

² M. Gostling, Soc. 83, 192 (1903).

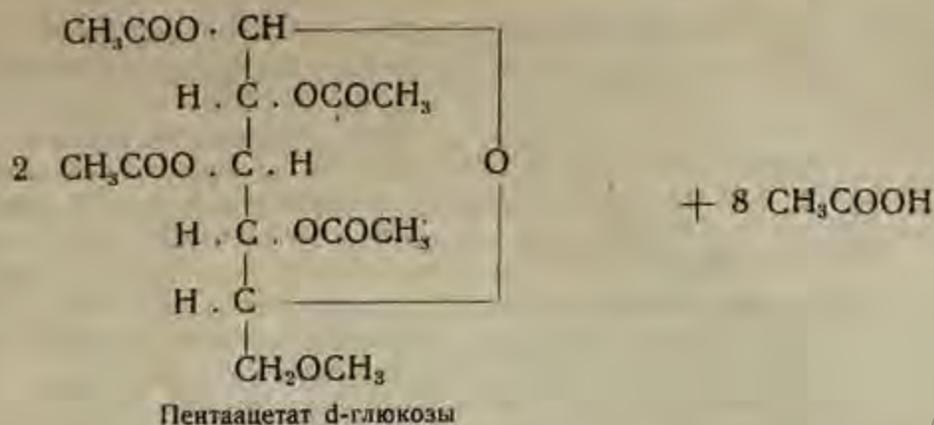
³ M. Conrad и M. Guthzeit, B. 18, 439 (1885); 19, 2844 (1886).

⁴ P. Karrer и A. P. Smirnoff, Helv. 5, 187 (1922).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 32, 67 (1919).

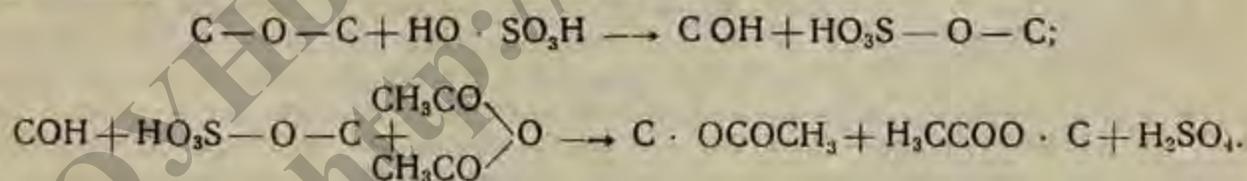
⁶ K. Hess, A. 435, 114, 138 (1923); ср. стр. 259 этой книги.

⁷ E. Fischer и E. Armstrong, B. 35, 833 (1902); E. Fischer и K. Zach, B. 45, 3763 (1912).



Следствием этерифицирующего действия ацетилирующего реагента на гидроксильные группы является то обстоятельство, что при ацетилизации целлюлозы последняя этерифицируется до ацетилцеллюлозы.¹ Поэтому при всех опытах ацетилирования необходимо учесть образование ацетилцеллюлозы. Этерифицирующее действие уксусного ангидрида в присутствии катализаторов используется непосредственно при получении технически важной ацетилцеллюлозы (ср. 253). Очевидно, что в подобных случаях необходимо сделать и обратное заключение, т. е. обратить внимание на ацетолитическое действие подобных смесей. Ацетолитиз и ацетилирование целлюлозы — это два процесса, которые тесно связаны друг с другом; одной из важных задач технической химии целлюлозы является возможно более резкое разграничение условий, наиболее подходящих для обеих реакций, особенно с точки зрения получения ацетилцеллюлозы,² так как образование ацетолитических продуктов распада значительно влияет на внешние свойства ацетилцеллюлозы.

До сих пор еще не выяснены все подробности роли серной кислоты при этой реакции. Так как один уксусный ангидрид не приводит к описанному выше расщеплению, то можно предположить, что не уксусный ангидрид, а серная кислота является причиной расщепления с освобождением восстанавливающих групп; в этом случае уксусный ангидрид реагирует лишь после расщепления, ацетилируя образовавшиеся гидроксильные группы. Следующее уравнение может пояснить этот процесс:³



Необходимо особенно отметить, что серная кислота реагирует в виде ацетилсерной кислоты, которая моментально образуется при соприкосновении с уксусным ангидридом.⁴ Поэтому состав первичных продуктов расщепления, наверное, еще сложнее.

При этерификации свободных OH-групп целлюлозы действие серной кислоты, по видимому, аналогично этерификации спиртов в присутствии серной кислоты.⁵ Ацетолитиз целлюлозы происходит не только при действии уксус-

¹ Н. Ost, A. 398, 332 (1913).

² Ср. напр. Н. Ost, A. 398, 323 (1913).

³ Ср. также F. Michael, A. 456, 77 (1927).

⁴ Согласно исследованиям O. Stillich (B. 38, 1241 (1905) и Н. Ost (A. 398, 329 (1913) реакционноспособно только это соединение, а не сульфоуксусная кислота, которая легко образуется из нее при перегруппировке.

⁵ Ср. К. Hess, в книге Houben-Weyl, G. Thieme, Leipzig 1925, т. 2, стр. 643/644.

ного ангидрида в присутствии катализаторов; подобное же расщепление целлюлозы можно выполнить также и при помощи других реактивов. Среди них прежде всего укажем на многократно примененные за последнее время ацетилгалогениды (бромид и хлорид), далее смеси уксусного ангидрида с галогеноводородными кислотами (хлористо- и бромистоводородной) при чем катализаторами для ацетилгалогенидов являются соответствующие галогеноводородные кислоты или вода. С количественной точки зрения, все эти ацетолитические реакции чрезвычайно сильно зависят от времени, температуры и количества катализатора. Но с качественной точки зрения, насколько удалось выяснить до сих пор, во всех случаях в различных реакционных средах проявляется один и тот же типичный механизм реакции.¹

При обсуждении этих реакций мы начнем с ацетолиза при помощи уксусного ангидрида и серной кислоты, так как этот род расщепления изучен до сих пор наиболее полно.

а) Ацетолиз уксусным ангидридом и серной кислотой

Впервые ацетолиз уксусным ангидридом и серной кислотой был произведен Франшимом,² который действовал кипящим уксусным ангидридом, к которому было прибавлено несколько капель концентрированной серной кислоты, на шведскую фильтровальную бумагу; при этом он получил новое кристаллическое вещество. Повидимому в связи с трудностью определения содержания ацетильных групп в подобных соединениях, Франшимон не сумел правильно выяснить природу этого вещества. Позднее Скрауп и Кениг³ установили, что оно является восьмикратно-ацетилированной биозой, которую они называли целлозой. Позднее это название было заменено более употребительным термином—целлобиоза.⁴

Открытие и определение строения целлобиозы послужило наряду с количественным гидролизом целлюлозы в глюкозу вторым важным шагом в деле выяснения строения целлюлозы. Был получен хорошо кристаллизующийся и легко характеризующийся продукт расщепления целлюлозы, который состоял из двух соединенных молекул глюкозы и таким образом обещал дать возможность выяснения типа глюкозных связей в целлюлозе: целлюлоза же предполагалась состоящей из многочисленных глюкозных молекул, соединенных между собой путем конденсации. Поэтому понятно, что целлобиоза оказалась в центре внимания при изучении целлюлозы и что в дальнейшем старались выяснить условия для оптимального выхода этого вещества, а также разъяснить его строение. Действительно, эти попытки не ослабевали в течение 30 лет, пока в 1923 году исследования не были направлены по новому пути, благодаря новым решающим экспериментальным данным; надеюсь, что на этом пути мы скоро найдем окончательное разъяснение.

После того, как Скрауп и Кениг и другие⁵ исследователи выяснили важнейшие свойства целлобиозы и установили, что при ее гидролизе образуется исключительно одна глюкоза, появились систематические исследова-

¹ K. Hess и H. Friese, A. 456, 38 (1927).

² A. P. N. Franchimont, B. 12, 1941 (1879); Zd. H. Skraup, B. 32, 2413 (1899); A. P. N. Franchimont, Rec. 18, 472 (1899).

Zd. Skraup и J. König, B. 34, 1115. (1901); M. 22, 1011 (1901).

⁴ Cp. Zd. Skraup и J. König, M. 22, 1011 (1901); прим. 1.

⁵ L. Maquenne и W. Goodwin, Bl. (3) 31, 854 (1904); Zd. H. Skraup и E. Gein-sperger, M. 26, 1470 (1905); E. R. v. Hardt-Stremayr, M. 28, 63 (1907); W. Schifemann A. 378, 366 (1910).

ния Оста и его учеников,¹ которые были направлены к выяснению условий максимального образования целлобиозы из целлюлозы. Согласно господствовавшим в то время взглядам, казалось вполне возможным почти количественное образование целлобиозы из целлюлозы, особенно проводя аналогию с крахмалом, при гидролизе которого с практически количественным выходом получается также дисахарид мальтоза. Казалось, что целлобиоза аналогична мальтозе и что вполне вероятно построение целлюлозы целиком из целлобиозных групп.

Во время своих опытов, поставленных с целью выяснения условий образования целлобиозы, Ост установил, что конечными продуктами ацетолиза являются α - и β -пентаацетаты глюкозы;² подбирая подходящие условия реакции и проводя последующее ацетилирование не поддающихся разделению „остающихся сиропов“, он пытался так направить ацетолиз, чтобы при максимальном выходе целлобиозы одновременно были получены только кристаллические пентаацетаты глюкозы. Действительно, ему удалось доказать, что целлюлоза хлопка при ацетолизе уксусным ангидридом и серной кислотой превращается на 90% в чистый кристаллический октаацетат целлобиозы и другие кристаллические продукты, которые он принял за чистые пентаацетаты глюкозы. Так как целлобиоза количественно расщепляется до глюкозы, подобное превращение служит еще новым доказательством того, что целлюлоза состоит целиком из глюкозных остатков. Этот результат необходимо тем более подчеркнуть, что Ост впервые получил при расщеплении целлюлозы практически почти количественный выход глюкозы в виде ее кристаллических производных, которые могут быть легко переведены путем гидролиза в глюкозу. Этого не было достигнуто ни в вышеупомянутых опытах Флехсиг-Оста, ни в последующих опытах Вильштеттера и Цехмейстера; они сделали вывод о количественном образовании глюкозы из целлюлозы только на основании поляриметрических измерений и определений восстановительной способности.³

При опытах этих был получен максимальный выход целлобиозы не более 37% теоретического.

Впоследствии было затрачено много усилий для повышения выхода путем изменения условий реакции. Наибольшего выхода целлобиозы при применении уксусного ангидрида и серной кислоты, а именно 51% от теории, достигли К. Гесс и Фризе. В таблице 42 дана сводка условий реакции и выходов, полученных различными исследователями, при чем приведены лишь те опыты, при которых достигались наибольшие выходы. В таблицу включены также старые исследования Франшмона и Скраупа.

Замечательно, что большие выходы октаацетата целлобиозы, которых удалось достигнуть после многолетних безрезультатных стараний и относящиеся к совершенно чистому препарату, были получены не при последующем повторении ацетолиза побочных продуктов, так наз. декстринацетатов (ср. Мадсен и Фрейденберг), а непосредственно при ацетолизе, оптимальные условия которого были выяснены в результате систематического изменения условий реакции.

Наряду с целлобиозой и глюкозой Ост и Прозигель⁴ получили препараты, принятые ими за вторую биозу, так наз. изоцеллобиозу. Впервые она была получена с небольшим выходом из препаратов, которые выделяются при фракционировании продуктов ацетолиза наряду с ацетилцелло-

¹ Ср. обзорную работу Н. Ost, A. 398, 323 (1913).

² Ср. Н. Ost, A. 398, 324 и след., 332 (1913); F. Klein, Z. Angew. 25, 1409 (1912); ср. также Н. Ost, Ch. Z. 36, 1099 (1912).

³ Впоследствии появились исследования о выделении глюкозы Моньер-Уильямс'ом, см. стр. 315 и Irvine, см. стр. 319, которые выделили глюкозу с таким же хорошим выходом.

⁴ Н. Ost и R. Prosigel, Z. Angew. 33, 100 (1920); Zellstoffchemische Abhandlungen I, 8 (1920); Н. Ost и G. Knoth, Cell, 3, 25 (1922).

ТАБЛИЦА 42

Данные различных исследователей о выходе целлобиозы

Автор	Препарат целлюлозы	Уксусный ангидрид	Ледяная уксусная кислота	Серная кислота	Температура	Продолжительность реакции	Выход октацетата целлобиозы в % теор. (вычисл. от веса чист. целлюлозы)
Франшимон ¹	Шведская фильтр. бумага	Повидимому значительный избыток, более подробные указания отсутствуют	—	Несколько капель	Саморазогревание до бурного кипения	Смесь разложена сейчас же после окончания самопроизвольной реакции	Около 16%
Скрауп и Кениг ²	Фильтр. бумага (Шлейхер и Шюль) 7,5 г	27 см ³	—	4 см ³	Саморазогревание до бурного кипения 110—120°	Несколько минут	Около 18%
Маккэн и Гудвин ³	Фильтр. бумага 15 г	60 см ³	—	8 см ³	Смешивание при охлажд., затем быстрое нагрев. до 105°	Смесь разлагается сейчас же после растворения	19%
Шлимманн ⁴	Фильтр. бумага 30 г	96 см ³	24 см ³ ⁵	16 см ³	Саморазогревание до 88—100°, затем 1—2 мин. нагрев. на маслян. бане при 105—108°	"	16% (30—35% целлюлозы в виде октацетата)
Клейн ⁶	Вата или фильтр. бумага 10 г	40 г	—	10 г	Во время смешения—менее 35°, затем комнат. темпер. ⁷	15 дней	29%
Ост ⁸	Чистейший хлопок для целлулоида ⁴ фирмы П. Фемминг-Бюль	50 см ³	50 см ³	4 г	Смешение при охлаждении 18—20°	6 мес.	37,2%
Мадсен ⁹	Вата 10 г	80 г	—	20 г	44°	3 дня	32%
Мадсен ¹⁰	Вата 10 г	40 г	—	10 г	До растворения 45°, затем 18—20°	6 дней	43% ¹¹

¹ A. P. Franchimont, В. 12, 1941/1942 (1879).² Zd. H. Skraup и J. König, M. 22, 1016 (1901).³ L. Maquenne и W. Goodwin, bl. (3) 31, 854 (1904).⁴ W. Schliemann, A. 378, 366 (1910); Diss. Hannover 1910, стр. 7—9.⁵ Уксусный ангидрид был разведен для смягчения условий реакции ледяной уксусной кислотой, так как высокая температура реакции ведет к обугливанню (особенно при применении ваты) (ср. диссерт. стр. 9). Тот же способ был затем применен во многих других случаях.⁶ F. Klein, Z. Angew. 25, 1410/1411 (1912).⁷ В противоположность вышеприведенным работам, Клейн избегает при смешении компонентов высокой температуры и достигает окончания реакции увеличением времени взаимодействия.⁸ H. Ost, A. 398, 337/338 (1913).⁹ J. Madsen, Diss. Hannover, 1917, стр. 16.¹⁰ Там же, стр. 35; стр. 50/51.¹¹ Мадсен достиг большого выхода тем, что подверг омылению и вторичному ацетализу е фракции смеси, которые при разделении не содержат ацетата целлобиозы («декстринацетата»), тем он повторил ту же операцию в третий раз.

Продолжение табл. 42

Автор	Препарат целлюлозы	Уксусный ангидрид	Ледя- ная уксус- ная кисло- та	Сер- ная кисло- та	Температура	Продолжи- тельность реакции	Выход окта- ацетата цел- лобиозы в % теор. (вычисл. от веса чист. целлюлозы)
Фрейден- берг ¹	Вата 10 г	37 см ³	—	5,5 см ³	При смешении и в начале ре- акции довольно низкая темпера- тура, затем комнатн. темпе- ратура	13 дней	35--36% ²
Гесс и Фризе ³	Хлопок, ра- ми, клетчат- ка, мерсе- ризован. хлопок, напр, 18,8 г	Напр. 75 см ³	75 см ³	8 см ³	Во время сме- шения — не выше +5°, за- тем 30°	13 дней	В многочисл. опытах ре- гулярно 50%—51%

биозой в форме аморфных ацетатов углеводов, так называемых декстринацетатов. После омыления ацетатов и длительного фракционирования Осту и Прозигелю удалось, наконец, получить кристаллические препараты, которые они считают однородными.

Несколько лет спустя Бертран и Бенуа⁴ подвергли сомнению существование изоцеллобиозы и предположили, что она является смесью целлобиозы с новым трисахаридом, названным ими процеллозой. Но в дальнейшем Вельциен и Зингер⁵ получили препараты, свойства которых полностью совпадают с свойствами соединений, описанных Остом и Прозигелем, но которые не содержат трисахаридов. Вельциен и Зингер считают, что препараты, описанные Бертраном и Бенуа, неоднородны.

Когда исследование, произведенное совместно с Фризе, было продолжено, оказалось, что препараты, описанные Остом и Прозигелем и затем Вельциеном и Зингером, неоднородны, несмотря на их кристалличность.⁶ Таким образом указания о существовании изоцеллобиозы еще не могут быть признаны достаточно убедительными.

Недавно Ост⁷ описал еще один продукт ацетоллиза, названный им целлотриозой, свойства которого напоминают трисахарид. Но и в этом случае приведенные результаты опытов еще не убеждают нас в однородности препаратов. То же самое можно сказать о препаратах, выделенных и затем метилированных Ирвином и Робертсоном,⁸ которые по их мнению состоят на 10% из метилированного триглюкозо-ангидрида и на 30% из метилированной глюкозы.

В результате многолетнего подробного изучения продуктов ацетоллиза целлюлозы мы пришли к убеждению, что в данном случае встречаются даже

¹ K. Freudenberg, B. 54, 771 (1921).

² Фрейденберг также достигает этого выхода тем, что обрабатывает декстринацетаты, хотя величина эта меньше соответственно полученной Мадсенем.

³ K. Hess и H. Friese, A. 456, 38 (1927).

⁴ G. Bertrand и S. Benoist, Bl. (4) 33, 1451 (1923); Bl. (4) 35, 58 (1924).

⁵ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 84 (1925).

⁶ Еще не опубликовано.

⁷ H. Ost, Z. Angw. 39, 1117 (1926).

⁸ J. C. Irvine и G. Robertson, Soc. 128, 1488 (1926).

в большей мере, чем в других областях химии углеводов, крайние затруднения при разделении смесей сахаристых веществ, внешние свойства которых могут измениться до неузнаваемости в таких смесях. В особенности запутывается картина вследствие образования незамеченного до сих пор продукта ацетоллиза, найденного Гессом и Фризе, гексаацетата биозана, который образуется почти количественно в первой стадии ацетоллиза (92% от теории); при продолжении ацетоллиза этот продукт исключительно упорно удерживается другими образовавшимися сахаристыми веществами и совершенно меняет их свойства и растворимость. Особенностью этого биозанацетата является то, что величина его частиц меняется в зависимости от концентрации раствора (явление ассоциации), что делает крайне сомнительными определения молекулярного веса подобных смешанных препаратов.

Таким образом вышеупомянутые трудности разделения продуктов ацетоллиза и склонность биозана к ассоциации могут легко привести к ошибочному заключению о существовании однородных более высокомолекулярных сахаристых веществ.

Поэтому нам кажется, что следует с крайней осторожностью относиться к описанию тех продуктов ацетоллиза, при получении которых не было обращено достаточного внимания на упомянутые обстоятельства.

Перед более подробным обсуждением механизма ацетоллиза мы ознакомимся предварительно с формулами строения продуктов ацетоллиза, постольку, поскольку они до сего времени выяснены. Одновременно будут сопоставлены важнейшие свойства продуктов ацетоллиза.

Целлобиоза

Целлобиоза, как всякий альдегидо-сахар, может существовать в двух изомерных α - и β -формах.¹ При ацетоллизе исключительно образуется² в виде октаацетата стойкая α -форма. Как показали Маккэн и Гудвин, та же α -форма образуется при ацетилировании целлобиозы уксусным ангидридом и серной кислотой. β -форма образуется главным образом и также в виде устойчивого октаацетата при ацетилировании целлобиозы в присутствии ацетата натрия или пиридина;³ далее β -форма образуется при обмене атома галоида в ацетогалогенцеллобиозах на ацетильную группу при помощи ацетатов натрия или серебра.⁴ Как всякое сахаристое вещество, существующее в α - и β -формах, целлобиоза показывает в водных растворах сильную мутаротацию.⁵ Так как начальная величина вращения меньше, чем при равновесии, то отсюда следует, что свободной целлобиозе соответствует β -форма.⁶

Соответствующая α -форма свободной целлобиозы до сих пор еще не получена.

Молекулярный вес ацетата целлобиозы⁷ был определен в феноле и ледяной уксусной кислоте, далее в уксусноэтиловом эфире, в хлороформе и в бензоле: гидролиз подтвердил, что целлобиоза состоит только из глюкозы;⁸ дальнейшее выяснение строения стало возможным главным образом благодаря применению метода метилирования Ирвина с сотрудниками,⁹ рекомендованного ими для выяснения строения различных полиоз. Метод состоит из:

¹ L. Maquenne и W. Goodwin, Bl. (3) 31, 856 (1904).

² По крайней мере мы, а также повидимому и другие исследователи, при многочисленных опытах ацетоллиза при помощи серной кислоты ни разу не получали даже следов β -ацетата целлобиозы.

³ W. Schliemann, A. 378, 376 и след. (1910).

⁴ Zd. H. Skraup и J. König, M. 22, 1029 (1901); E. R. v. Hardt-Stremayr, M. 28, 69 (1907); Zd. H. Skraup и E. Geinsperger, M. 26, 1459 (1905).

⁵ Zd. H. Skraup и J. König, M. 22, 1018 (1901); W. Schliemann, l. c., стр. 359.

⁶ C. S. Hudson и E. Yanowsky, Am. 39, 1013 (1917); ср. также C. S. Hudson, Am. 31, 66 (1909); Am. 32, 889 (1910).

⁷ Zd. H. Skraup и J. König, l. c., стр. 1018.

⁸ Zd. H. Skraup и J. König, l. c., стр. 1030.

⁹ J. C. Irvine, Bio. 22, 366 (1909); J. C. Irvine, E. St. Steele и M. J. Shannon, Soc. 121, 1060 (1922); J. C. Irvine, Soc. 123, 898 (1923); ср. также M. Bridel, Bl. (4) 33, 1005 (1923).

а) Полного метилирования исследуемого полисахарида, в нашем случае до октаметилцеллобиозы (которая может быть также названа гептаметил-метилцеллобиозидом).

б) Осторожного гидролиза до соответствующих метилированных моноз, т. е. в нашем случае до метилированной глюкозы, которая содержит метильные группы, связанные с О-атомами, метилированными в первоначальной целлобиозе, т. е. с О-атомами, находившимися в целлобиозе в виде свободных гидроксильных групп. Кислородные атомы, служащие для соединения обеих глюкозных групп в целлобиозе, превращаются при гидролизе в гидроксилы, не содержащие метильных групп.

в) Определения строения метилированных моноз, особенно же определения положения метильных групп. Ясно, что подобное определение полностью характеризует положение кислородных атомов, связывающих в целлобиозе обе глюкозные группы. При проведении этого способа определения строения полисахаридов наиболее трудным оказался последний этап; в особенности это относится по новейшим данным к разбираемому здесь случаю.

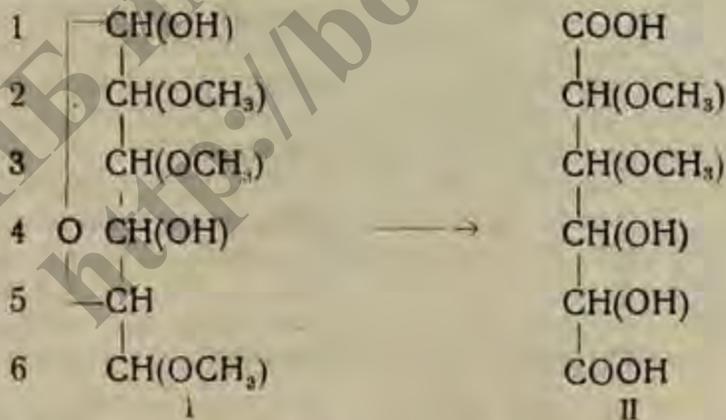
Октаметилцеллобиоза может быть получена без особых затруднений из целлобиозы при метилировании диметилсульфатом и щелочью и еще лучше из метилцеллобиозида;¹ при гидролизе, например, 5%-ной соляной кислотой при 80° она расщепляется с образованием триметилглюкозы и тетраметилглюкозы.

Строение триметилглюкозы установлено следующим образом:

1. Так как исследуемая триметилглюкоза не образует фенилозона² при обработке фенилгидразином, то углеродный атом 2-й должен быть связан с метоксильной группой, которая на основании всего существующего до сего времени опыта мешает образованию озона.

2. При окислении азотной кислотой образуется диметилсахарная кислота³ (II), откуда можно сделать вывод, что еще одна метоксильная группа триметилглюкозы связана с углеродным атомом 6-м; при окислении в карбоксильную группу эта группа отщепляется.

3. Третья метоксильная группа может находиться лишь у углеродного атома 3-го, что видно из следующего:



Хеуорзс и Лейтч⁴ получили ту же самую триметилглюкозу при гидролизе октаметилата молочного сахара (галактозидо-глюкозы). Руфф и Олендорф⁵ использовали свой метод отщепления альдегидной группы и превратили молочный сахар в галактозидо-арабинозу, которая сохранила способность давать озон. Отсюда можно сделать вывод, что гидроксил в поло-

¹ W. N. Haworth и E. L. Hirst, Soc. 119, 198 (1921); P. Karrer и F. Widmer, Helv. 4, 183, 296 (1921); ср. также K. Hess и G. Salzmann, A. 445, 112 (1925); F. Michael и O. Littmann, еще не опубликовано.

² W. S. Denham и H. Woodhouse, Soc. 111, 244 (1917).

³ J. C. Irvine и E. L. Hirst, Soc. 121, 1213 (1922).

⁴ W. N. Haworth и G. C. Leitch, Soc. 113, 191 (1918).

⁵ O. Ruff и G. Ollendorff, B. 33, 1802 (1900).

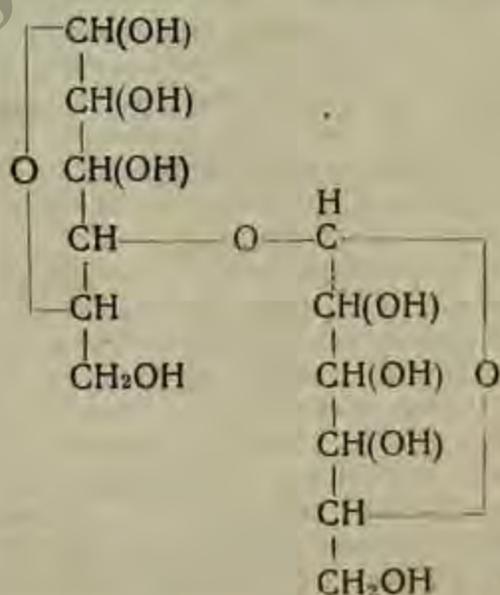
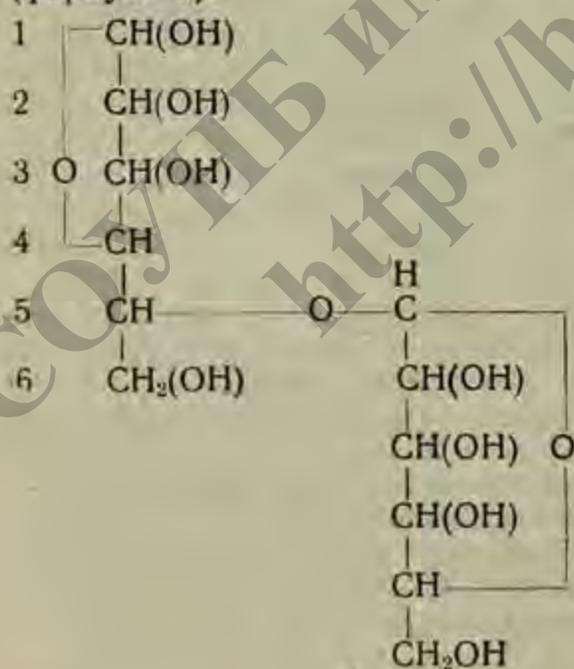
жении 2 в арабинозном остатке еще свободен. Так как гидроксил в положении 2 в арабинозном остатке соответствует гидроксилу 3 глюкозного остатка молочного сахара, то и гидроксил 3 молочного сахара не занят, т. е. в октаметилате молочного сахара этот гидроксил должен быть метилирован. Тот же гидроксил должен содержать метильную группу и в триметилглюкозе, полученной при гидролизе метилированной лактозы. Так как эта триметилглюкоза идентична с триметилглюкозой, полученной из октаметилцеллобиозы, то и в этой последней третья метильная группа должна быть связана с 3-м углеродным атомом. Таким образом исследуемая триметилглюкоза является 2, 3, 6-триметилглюкозой.

Были приведены еще и другие, отчасти менее убедительные доказательства в пользу положения трех метильных групп у углеродных атомов 2, 3 и 6, но мы не можем здесь останавливаться далее на этом вопросе.¹

2, 3, 6-триметилглюкоза содержит гидропирановое кольцо, так как при дальнейшем метилировании диметилсульфатом и щелочью она может быть переведена в ту же тетраметилглюкозу,² которая образуется из глюкозы и для которой присутствие гидропиранового кольца было доказано окислением и т. п. (ср. стр. 322). Но ниже мы покажем, что гидропирановое кольцо отнюдь не должно непременно предшествовать в соответствующей этой триметилглюкозе глюкозной группе целлобиозы.

Строение тетраметилглюкозы, образующейся при гидролизе октаметилцеллобиозы, следует из ее идентичности с тетраметилглюкозой, образующейся при исчерпывающем метилировании глюкозы и последующем омылении глюкозидной метильной группы. Таким образом исследуемая тетраметилглюкоза является 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозой. Отсюда можно сделать вывод, что глюкозная группа целлобиозы, соответствующая тетраметилглюкозе, содержит гидропирановое кольцо.

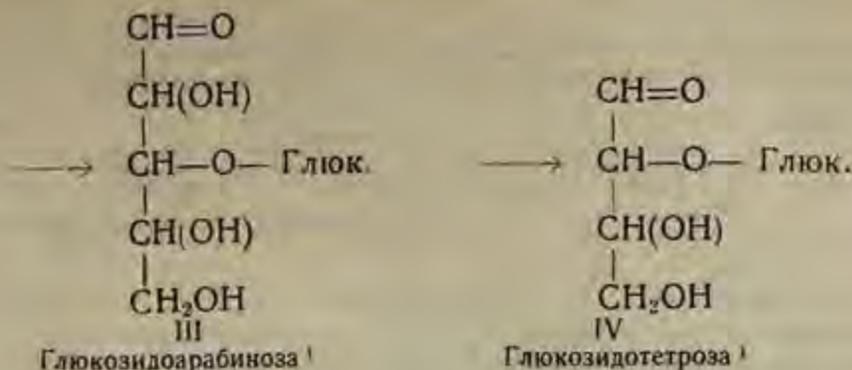
Благодаря установлению строения обеих молекул, образующихся при гидролизе, различные возможности расположения кислородного мостика, связывающего обе глюкозные группы целлобиозы, — весьма ограничены. Глюкозидный глюкозный остаток связан с углеродным атомом 4-м (формула I) или 5-м (формула II).



(Целлобиоза по Хеуорзу-Чарльтону, Питу и Цемплону)

¹ Ср. W. S. Denham и H. Woodhouse, Soc. 111, 246 (1917); W. N. Haworth и G. C. Leitch, Soc. 115, 811 (1919); W. N. Haworth и E. L. Hirst, Soc. 119, 195/196 (1921).

² W. N. Haworth и Hirst, Soc. 119, 200 (1921).



Хотя и было доказано присутствие гидропиранового кольца в триметил-глюкозе, все же возможны обе формулы целлобиозы, так как еще не исключена возможность смещения кольца при гидролизе. Согласно исследованию Цемплена² целлобиозе соответствует формула II. Этот исследователь систематически укорачивал углеродную цепь целлобиозы по методу Воля³ и получил после удаления 1-го и 2-го углеродных атомов глюкозидотетрозу, не дающую озаона. Отсюда Цемплен сделал вывод, что в глюкозидотетрозе углеродный атом глюкозидотетрозного остатка, соседний с альдегидной группой, не связан со свободным гидроксилом, а находится в связи с глюкозидным остатком; для строения целлобиозы, как это видно из формул II → IV, это безусловно предрешает выбор в пользу формулы II.⁴

Так как целлобиоза не расщепляется дрожжами, но зато гидролизуется эмульсином,⁵ то исследователи склоняются к принятию β-конфигурации глюкозидного остатка целлобиозы.⁶ Принимая во внимание вышесказанное, можно назвать целлобиозу 4-β-глюкозидо-(1-5)-глюкозой (1-5).⁷

Целлобиоза разрушается аэробными бактериями, но не бациллами Коли.⁸

Изоцеллобиоза

Хотя однородность препаратов изоцеллобиозы еще не установлена окончательно, мы здесь кратко опишем ее свойства, а также приведем взгляды, которые были высказаны об ее отношении к целлобиозе и целлюлозе. Повидимому изоцеллобиоза находится в непосредственной связи с целлобиозой, так как при обработке ее уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты, мы получаем ацетат не изоцеллобиозы, а целлобиозы.⁹ Интересно наблюдение Вельциена и Зингера,¹⁰ что образующийся первоначально при ацетоллизе ацетат изоцеллобиозы, полученный исследователями в кристаллическом виде, не дает при обработке ацетолизирующей смесью ацетата целлобиозы; продукт или остается неизменным, или расщепляется до ацетатов глюкозы. Очевидно, что превращению изоцеллобиозы в целлобиозу препятствует ацетилирование OH-групп.

При установлении строения изоцеллобиозы следует принимать во внимание, что в ряде продуктов расщепления она стоит, возможно, между целлю-

¹ Так как в этих сахарах, не полученных в кристаллической форме, не выяснено положение кислородного мостика, мы приводим их в альдегидной форме. Глюк — обозначает глюкозный остаток.

² G. Zemplén, B. 59, 1254 (1926); ср. W. Charlton, W. Haworth и St. Peat, Soc. 128, 89 (1926).

³ A. Wohl, B. 26, 730 (1893); 30, 3101 (1897); 32, 3666 (1899).

⁴ О старой, сегодня уже опровергнутой формуле целлобиозы с фурандными кислородными мостиками ср. W. Haworth и E. L. Hirst, Soc. 119, 199 (1921); M. Bergmann, B. 54, 1564 (1921).

⁵ E. Fischer и G. Zemplén, A. 365, 1 (1909); 372, 254 (1910); G. Bertrand и M. Holderer, C. r. 149, 1385 (1909); 150, 230 (1910).

⁶ E. Fischer, B. 47, 1983 (1914); W. Haworth и E. Hirst, Soc. 119, 196 (1921); C. Hudson, Am. 38, 1566 (1916).

⁷ Обозначения ср. M. Bergmann, B. 56, 26, 47 (1925).

⁸ H. Jones и L. Wise, Journ. of bacteriol. 11, 359 (1926).

⁹ H. Ost и G. Knoth, Cell. 3, 36 (1922).

¹⁰ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 82 (1925).

ТАБЛИЦА 43
Свойства целлобиозы и ее важнейших производных

Производные целлобиозы	Температура плавления	$[\alpha]_D$
β -целлобиоза	225° с разлож. ¹	+ 34,6° ² (вода)
Оазон целлобиозы	198° ³	- 18° ⁴ (пиридин-спирт)
Фенилгидразон целлобиозы	90° ⁵	-
Семикарбазон целлобиозы	183/185° ⁶	- 5,2° ⁸ (вода)
β -метил-целлобиозид	193° ⁷	- 18,7° ⁹ (вода)
β -бензил-целлобиозид	187° ⁸	- 35,46° ⁹ (вода)
α -октацетат-целлобиозы	228° ⁹	+ 41,41° ¹⁰ (хлороформ)
β -октацетат целлобиозы	202° ¹¹	- 14,63° ¹¹
Гептацетат целлобиозы	204° ¹²	+ 22,6° ¹³ (конечн. велич. вращения, хлороформ)
Гептацетат- β -метил-целлобиозида	187° ¹⁴	- 25,4° ¹⁴ (хлороформ)
Гептацетат- β -этил-целлобиозида	184° ¹⁵	- 24,75° ¹⁶
Гептацетат- β -бензилцеллобиозида	187° ¹⁶	+ 37,40° ¹⁶
β -ацетофторцеллобиоза	187° ¹⁷	+ 30,0° ¹⁷
β -ацетохлорцеллобиоза	195° ¹⁸	+ 74,87° ¹⁸
β -ацетобромцеллобиоза	180° с разлож. ¹⁹	+ ~ 96,0° ¹⁹
β -ацетоиодцеллобиоза	160/170° с разлож. ¹⁹	+ 125,5° ¹⁹
Гептаметил- β -метилцеллобиозид	86° ²⁰	- 15,9° ²⁰ (вода)
Гептаметил- β -бензилцеллобиозид	71/72,5° ²¹	- 32,5° ²¹ (хлороформ)
Гептаэтил- β -этилцеллобиозид	64/66° ²²	- ~ 2,0° ²²
Гексафенилуретан целлобиозы	около 280° ²³	-
Целлобиаль	175/176° ²⁴	+ 1,0° ²⁴ (вода)
Гексаацетат-целлобиаля	134/135° ²⁵	- ~ 19,7° ²⁵ (C ₂ H ₂ Cl ₄)
Гексаацетат-целлобиаль-дибромид	165/166° ²⁶	+ ~ 57,65° ²⁶ (C ₂ H ₂ Cl ₄)
Гидроцеллобиаль	218/222° ²⁷	+ ~ 4,2° ²⁷ (вода)
Гексаацетат-гидроцеллобиаля	133/134° ²⁸	+ ~ 11,15° ²⁸ (C ₂ H ₂ Cl ₄)
Гептабензоил-целлобиоза	202/204° ²⁹	

¹ Zd. H. Skraup и J. König, M. 22, 1027 (1901).

² Конечная величина вращения. W. Schliemann, A. 378, 369 (1910).

³ Skraup и König, M. 22, 1032 (1901).

⁴ H. Pringsheim, H. 78, 285 (1922).

⁵ H. Skraup и J. König, M. 22, 1031 (1901).

⁶ L. Maquenne и W. Goodwin, Bl. (3) 31, 1078 (1904).

⁷ B. Helferich, H. 128, 149 (1923).

⁸ K. Hess и G. Salzmann, A. 445, 122 (1925).

⁹ H. Skraup и J. König, M. 22, 1016 (1901).

¹⁰ W. Schliemann, A. 378, 372 (1910); ср. также C. Hudson и J. Johnson, Am. 37, 1278 (1915) — они приводят темп. 229,5° (с поправкой).

¹¹ L. Maquenne и W. Goodwin, Bl. (3) 31, 856 (1904), приводят темп. плавл. 196° β -форму, свободную от α -формы, можно получить только после многократной перекристаллизации, ср. C. S. Hudson и J. Johnson, Am. 37, 1278 (1915).

¹² C. Hudson и J. Johnson, Am. 37, 1278 (1915).

¹³ C. Hudson, Am. 38, 1872 (1916); ср. E. Fischer и G. Zemplén, B. 43, 2540 (1910).

¹⁴ C. Hudson, Am. 38, 1871 (1916); ср. E. Fischer и G. Zemplén, B. 43, 2537 (1910).

¹⁵ P. Karrer, W. Nägeli и L. Lang, Helv. 3, 581 (1920). Препарат слегка восстанавливает Фелингову жидкость и не содержит теоретического количества этоксила. Таким образом приведенные константы не достоверны.

¹⁶ G. Zemplén, B. 53, 1000 (1920); K. Hess и G. Salzmann, A. 445, 121 (1925).

¹⁷ D. H. Brauns, Am. 45, 833 (1923).

¹⁸ Zd. H. Skraup и M. Geinsperger, M. 26, 1469 (1905).

¹⁹ E. Fischer и G. Zemplén, B. 43, 2538 (1910).

²⁰ W. Haworth и E. Hirst, Soc. 119, 193 (1921); P. Karrer и P. Widmer, Helv. 4, 183, 296 (1921).

²¹ K. Hess и G. Salzmann, A. 445, 122 (1925).

²² K. Hess и G. Salzmann, A. 445, 116 (1925).

²³ L. Maquenne и W. Goodwin, Bl. (3) 31, 857 (1904).

²⁴ E. Fischer и K. v. Fodor, B. 47, 2060 (1914).

²⁵ E. Fischer и K. v. Fodor, l. c. 2058.

²⁶ E. Fischer и K. v. Fodor, l. c. 2060.

²⁷ E. Fischer и K. v. Fodor, l. c. 2062.

²⁸ E. Fischer и K. v. Fodor, l. c. 2061.

²⁹ S. V. Hintikka, Cell. 4, 62 (1923); очень сомнительно, является ли продукт бензоилирования однородным. См. также L. Maquenne и W. Goodwin, Bl. (3) 31, 857 (1904).

лозой и целлобиозой. Так как и целлюлоза (см. стр. 288) и целлобиоза дают при метилировании и последующем гидролизе одну и ту же триметилглюкозу, то следовательно и в изоцеллобиозе должны быть свободны те же ОН-группы, что в целлюлозе и в целлобиозе. При перегруппировке изоцеллобиозы в целлобиозу могут участвовать поэтому только те гидроксильные группы, которые играют роль при превращении целлюлозы в целлобиозу, а именно гидроксилы, связанные с углеродными атомами 1,4 и 5.¹

ТАБЛИЦА 44

Свойства изоцеллобиозы и ее важнейших производных

Изоцеллобиоза исследователь	Кристаллич. форма	Темпер. плавл.	[α] _D	Озазон ²	
				Темп. плавл.	[α] _D
Ости Прозигель ³	Иглы	190°	+ 23,0° (конечная величина)	—	—
Ости Кнот ⁴	—	195°	+ 24,6° (конечная величина)	165—167°	— 48,4°
Вельциен и Зингер ⁵	—	192—198°	+ 24,6° (конечная величина)	165°	— 47,3° (спирт); (конечная величина)
Гептаацетат изоцеллобиозы (Вельциен и Зингер) ⁶	—	216°	+ 17,2°	—	—

Биозан Гесса и Фризе⁷

Этот важный продукт получается при очень мягких условиях ацетоллиза в течение первых дней реакции с неожиданно большим выходом (свыше 90% от теории). В противоположность другим продуктам ацетоллиза это соединение обладает еще в среде растворителя ясно выраженной склонностью к ассоциации. На рис. 95 показано изменение молекулярного веса гексаацетата биозана в растворах ледяной уксусной кислоты с увеличением концентрации и с течением времени. Наибольшая степень диспергирования соответствует, судя по понижению температуры замерзания, молекулярному весу гексаацетата биозана. С увеличением концентрации депрессия уменьшается, т. е. величина молекул как бы возрастает. Здесь необходимо отметить, что по наблюдаемому понижению температуры замерзания можно вычислить лишь средний молекулярный вес: уменьшение депрессии с увеличением концентрации может быть отнесено также за счет начинающегося образования коллоидных частиц. Но при низких концентрациях регулярно наблюдается максимальная депрессия, которая повидимому действительно соответствует величине молекулы биозана. Это приводит к сравнению с ацетилцеллюлозой, которая в тех же условиях концентрации диссоциирована повидимому еще в большей степени (ср. стр. 269). Можно также привести для сравнения свойства ацетата и метилата биозана в других растворителях: в феноле этот ацетат при концентрациях от 0,1% до 0,8% вызывает понижение темпера-

¹ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 83 (1925).² Получена всеми авторами в кристаллическом виде.³ H. Ost и R. Prosigel, Zellstoffchemische Abhandlung 1, 32 (1920).⁴ H. Ost и G. Knoth, Cell. 3, 8 и след. (1922).⁵ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 81 (1925).⁶ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 79 (1925).⁷ K. Hess и H. Friese, A. 450, 40 (1926).

туры замерзания, соответствующее величине молекулы биозана; гексаметилят обладает тем же свойством в воде и в ледяной уксусной кислоте.

Гексаацетат биозана выделяется при медленной кристаллизации из горячего раствора в метиловом спирте в виде мелких иголочек, обладающих двойным лучепреломлением. Способность к кристаллизации выражена однако довольно

слабо. Быстрое выделение ведет к образованию аморфных осадков, не обладающих свойством двойного лучепреломления.

При осторожном омылении гексаацетата образуется углевод, который нерастворим в воде, но весьма легко растворяется в разведенных щелочах. Углевод представляет из себя белый, повидимому аморфный порошок, который может быть вновь количественно превращен при помощи пиридина и уксусного ангидрида в растворимый гексаацетат со всеми типичными свойствами.

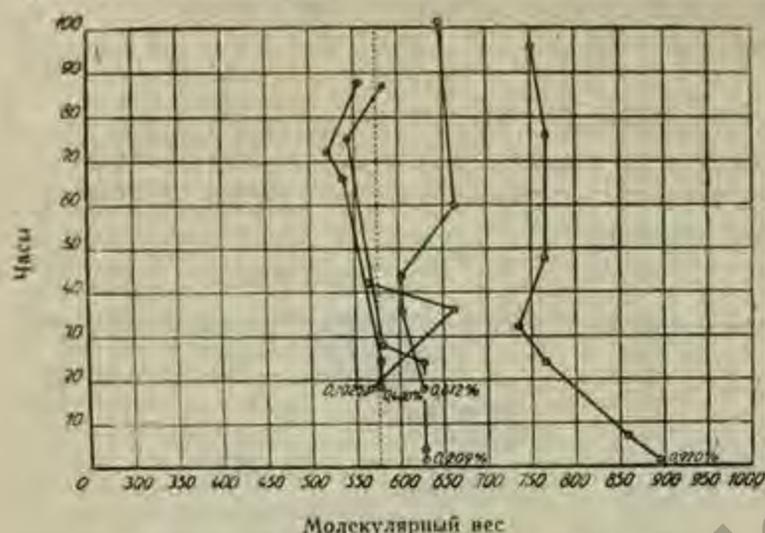


Рис. 95. Определение молекулярного веса гексаацетата биозана в ледяной уксусной кислоте (без доступа воздуха).

Для выяснения строения этого интересного углевода можно воспользоваться метилированием. Биозан может быть метилирован диметилсульфатом и щелочью до гексаметилата, который при гидролизе дает 2, 3, 6-триметилглюкозу с выходом в 96—97% от теории. Предполагая, что при метилировании не происходит перемещения кислородных мостиков, мы должны признать, что в биозане шесть свободных гидроксильных групп находятся в положениях 2, 3 и 6 обоих глюкозных остатков. Это ограничивает число возможных вариантов строения биозана. Остаются лишь те структурные формулы, в которых обе глюкозные группы соединены друг с другом через посредство углеродных атомов 1, 4 и 5-го.

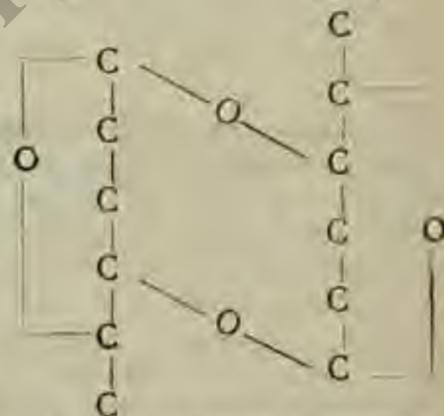
В таблице 45 (стр. 339) приведена для сравнения сводка важнейших констант биозана и целлюлозы.

При ацетоллизе биозана образуются целлобиоза и препараты, названные Остом, а также Вельциеном и Зингером изоцеллобиозой. Т. о. строение биозана находится в какой-то связи с строением других продуктов ацетоллиза целлюлозы, хотя связь эта до сего времени еще не выяснена.

Растворимая в щелочах целлюлоза показывает в 2 н. растворе NaOH угол вращения $[\alpha]_D^{20}$ от -11° до -12° ; биозан имеет в тех же условиях $[\alpha]_D^{20} = -6,3^\circ$. Вращательная способность в медноаммиачном растворе также неодинакова:

$$\alpha_{\text{медноаммиачн}}^{20} = -3,36^\circ \text{ для целлюлозы}$$

$$\alpha_{\text{медноаммиачн}}^{20} = -2,93^\circ \text{ для биозана.}$$



Одно из возможных строений биозана Гесса и Фризе

(При 10 мг-молях $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 4 мг-эквивалентах $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, 20 мг-молях NaOH 1000 мг-молях NH_3 на 100 см³ раствора).

ТАБЛИЦА 45

Свойства биозана Гесса и Фризе и его важнейших производных в сравнении со свойствами целлюлозы

	Триацетат целлюлозы	Гексаацетат биозана	Триметилат целлюлозы	Гексаметилат биозана
Темп. плавления	295° — размягч. 295° — разлож.	247/248° ¹ прозрачная желтоватая жидкость	230° — размягч. 239° — плавл.	210—215° прозрач. жидкость
$[\alpha]_D^{20}$ в хлороформе	— 22,4°	— 15,4°	— 4,3°	—
• лед. уксусн. к-те	+ 4,8°	+ 5,4°	— 9,8°	—
• пиридине-ацетоне (4:1)	— 28,3°	— 22,1°	— 5,1°	—
• ацетоне	—	+ 1,3°	—	—
• бензоле	—	—	— 18,5° при 0°	— 4,5° при 20°
• воде	—	—	— 18,4°	— 10,2°

Процесс ацетоллиза

Для полного понимания процесса ацетоллиза уксусным ангидридом и серной кислотой необходимо знать, не получают ли наряду с вышеупомянутыми веществами также и другие продукты реакции. Этот трудный вопрос в значительной степени разъяснен исследованиями Гесса с сотрудниками: при существующих условиях реакции не образуется никакого промежуточного продукта между ацетатом целлюлозы и гексаацетатом ангидробиозы, образующимся с практически почти количественным выходом; т. о., если не считать ацетилирования самой целлюлозы (ср. стр. 327), то образующийся ангидрид биозы по всей вероятности является первым продуктом ацетоллиза на пути образования целлобиозы.

Необходимо особенно подчеркнуть, что в противоположность старым взглядам (которые впрочем защищаются и теперь),² все получающиеся при ацетоллизе фракции, не поддающиеся разделению и названные „декстринами“, которые считались ранее промежуточными продуктами „уменьшения молекул“ целлюлозы в результате разрыва кислородных мостиков во время ацетолитического расщепления,³ — на самом деле не содержат каких-либо химически-однородных высокомолекулярных углеводов, кроме найденных до сего времени низкомолекулярных углеводов. Если подобные препараты обладают более высоким молекулярным весом, нежели биоза, то это объясняется примесью неизменной ацетилцеллюлозы, или ацетата биозана; оба эти соединения склонны, особенно в растворах большой концентрации, к ассоциации молекул. Такие смешанные фракции можно всегда разделить по способу, разработанному Гессом с сотрудниками,⁴ на известные, хорошо определяемые соединения (ацетилцеллюлозу, гексаацетат биозана, октаацетат целлобиозы, пентаацетат глюкозы и др.); при подобном разделении ни разу не были найдены высокомолекулярные сахаристые вещества.

С другой стороны, удалось доказать, что образование биозана предшествует в процессе ацетоллиза образованию других продуктов реакции; последние образуются из него в процессе дальнейшего превращения. Поэтому можно с большой уверенностью исключить при существующих условиях реакции образование наряду с ацетилцеллюлозой и гексаацетатом биозана еще других продуктов ацетоллиза.

¹ В А. 450, 51, 54 (1926) приведена слишком высокая темп. плавления.² Н. Staudinger, *Helv.* 8, 41, 65, 67, особенно стр. 55 и 70 (1925); В. 59, 3019 (1926).³ Н. Ost, А. 398, 319 (1913); F. Gg. Chr. Klein, *Koll. Z.* 41, 372 (1927); ср. W. Weltzien и R. Singer, А. 443, 74 (1925).⁴ W. Weltzien и R. Singer, l. c.; К. Hess и Н. Friese, частью еще не опубликовано

Не столь уверенно можно утверждать, что дальнейший процесс ацетоллиза до глюкозы идет непосредственно через обе биозы—изоцеллобиозу и целлобиозу. Вопрос остается пока открытым, не существуют ли какие-либо промежуточные продукты между ангидридом биозы, изоцеллобиозой и целлобиозой с одной стороны и глюкозой—с другой стороны; можно допустить, что при известных условиях они могли бы быть выделены и послужили бы для выяснения реакции.

До сих пор еще не достаточно ясно, от каких факторов зависит выход целлобиозы при ее образовании из ангидрида биозы. Совершенно ясная картина может быть получена лишь тогда, когда будет выяснен вопрос об изоцеллобиозе.

β) Ацетоллиз ацетилбромидом и бромистым водородом

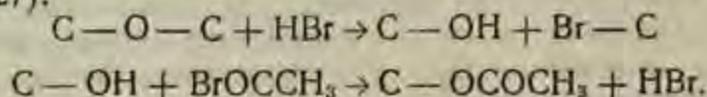
За последнее время был найден, наряду с смесью уксусного ангидрида с серной кислотой, еще другой реактив—смесь бромистого ацетила с бромистым водородом,¹—который также способен ацетолитически расщепить целлюлозу. Действие бромистого ацетила на целлюлозу во многом аналогично действию уксусного ангидрида.

Необходимо отличать действие бромистого ацетила от действия образующегося при реакции бромистого водорода.

Чистейший бромистый ацетил (не содержащий кислых составных частей) действует в отсутствии влажности воздуха весьма медленно.² Но если доступ влажности воздуха не исключен, или же взятый хлопок не абсолютно сух, то взаимодействие протекает тем скорее, чем большее количество влаги присутствует. Очевидно, необходимо присутствие бромистоводородной кислоты, чтобы могло начаться взаимодействие с бромистым ацетилом.

Подобно действию смеси уксусного ангидрида с серной кислотой, существенным результатом взаимодействия с бромистым ацетилом и бромистоводородной кислотой является образование ацетилцеллюлозы. При этом с увеличением степени этерификации образуется все большее количество бромистого водорода, который в свою очередь стимулирует реакцию, ведущую к освобождению альдегидных групп. Взаимодействие зависит не только от бромистого ацетила, но в первую очередь от присутствия бромистого водорода; это подтверждается тем обстоятельством, что ацетилцеллюлоза не реагирует в отсутствии влажности воздуха даже с кипящим бромистым ацетилом.³

Т. о. мы должны различать при взаимодействии с бромистым ацетилом и бромистым водородом между ацетилирующим действием бромистого ацетила на свободные ОН-группы целлюлозы или возникающих из нее сахаристых веществ—и расщепляющим действием бромистого водорода, которое ведет к образованию восстанавливающих углеводов. Повидимому можно объяснить действие бромистого водорода по аналогии с действием серной кислоты при ацетоллизе (стр. 327):



Для ускорения ацетилирующего действия, особенно в начале реакции, благоприятно присутствие бромистого водорода; на основании современных данных о строении целлюлозных волокон это можно было бы объяснить тем, что присутствие малых количеств бромистого водорода уже может вызвать некоторое расщепление и, следовательно, образование растворимых посторонних веществ внутри волокна; эти вещества вызывают благодаря большей растворимости и более или менее равномерному распределению в волокне, рыхлость и набухание всего комплекса в реакционной среде, вследствие чего волокно становится более доступным ацетолитическому воздействию.

¹ L. Zschmelster, Diss. Zürich (T. H.) 1913, стр. 17; ср. также В. 56, 573 (1923).

² Zschmelster, Diss. Zürich (T. H.), стр. 19; ср. также В. 56, 574/575 (1923).

³ K. Hess, W. Weltzien и F. Kupaи, A. 435, 87 (1923); ср. также аналогичные результаты полученные P. Karreгом при ацетилировании крахмала, Helv. 4, 692 (1921).

Ацетобромцеллобиоза и ацетобромглюкоза

Вышеописанному расщепляющему действию бромистого водорода и последующему ацетилированию освобожденных гидроксильных групп при помощи бромистого ацетила соответствует получение ацетобромцеллобиозы и ацетобромглюкозы¹ в качестве важнейших продуктов реакции бромистого ацетила с целлюлозой.

Каррер и Видмер изучили взаимодействие бромистого ацетила и бромистого водорода с целлюлозой при 40°—50° и получили в лучшем случае выхода ацетобромцеллобиозы, не превышающие 20% от теории. Выхода ацетобромглюкозы были еще ниже. Эти опыты показывают, что смесь бромистого ацетила с бромистым водородом иначе изменяет большую часть целлюлозы, чем смесь уксусного ангидрида с серной кислотой (см. ниже).

Лучшие выхода ацетобромцеллобиозы были получены² при действии определенной смеси бромистого ацетила с бромистым водородом при низких температурах (в леднике) на ацетилцеллюлозу (ацетилцеллюлозу Гесса и сотрудников, ср. стр. 259). В лучшем случае из 5 г ацетилцеллюлозы получается 2,5 г ацетобромцеллобиозы, т. е. 41% от теории. Эти исследования не дали ничего нового по сравнению с результатами, достигнутыми при ацетоллизе уксусным ангидридом и серной кислотой.

Целлоглюкозан и тригексозан

Большой интерес представляет наблюдение, что при определенных условиях можно при взаимодействии бромистого ацетила с ацетилцеллюлозой получить такие продукты реакции, которые не образуются при ацетоллизе с уксусным ангидридом и возникают благодаря тому, что процесс ацетоллиза в этом случае протекает иначе.

Если смешать в среде бромистого ацетила (свободного от бромистого водорода и уксусной кислоты) сухую ацетилцеллюлозу (нормальный триацетат или ацетат А) с примерно равным количеством сухого бромистого водорода при возможно полном исключении влажности и оставить стоять полученный раствор продолжительное время при низкой температуре, то ацетобромцеллобиоза образуется лишь в очень малом количестве, или почти совсем не образуется; при этом получается в качестве главного продукта реакции значительно расщепленный продукт, который имеет примерный состав дибром-триацетилглюкозы. Полученное вещество совершенно отличается от известной 2,6-дибром-триацетилглюкозы. Хотя продукт не кристаллизуется и безусловно неоднороден—он все же заслуживает особого внимания, так как при кислотом омылении, проведенном в особых условиях, он теряет не только свои ацетильные группы, но и бром, и переходит в хорошо кристаллизующийся ангидрид глюкозы, который не реагирует с фелинговой жидкостью и отличается от всех известных до сего времени ангидридов глюкозы.

Этот ангидрид глюкозы, названный целлоглюкозаном, легко и количественно превращается в α -метилглюкозид в растворе метилового спирта в присутствии небольшого количества хлористого водорода; по видимому образование этого гексозана идет лишь при вполне определенных условиях реакции, которые не всегда еще удается воспроизвести. Вместо этого соединения Михеель³ во время своих многократных попыток повторения получения целлоглюкозана, получил тригексозан, который может быть изолирован в чистом виде фракционированным разделением реакционной смеси; образование этого соединения заслуживает внимания с точки зрения разъяснения ацетолитических процессов.

¹ P. Karrer и F. Widmer, *Helv.* 4, 700 (1921); ср. также 5, 194 (1922); *Z. Angw.* 35, 90 (1922) M. Bergmann и F. Beck, *B.* 54, 1577 (1921); K. Hess, *B.* 54, 2878 (1921).

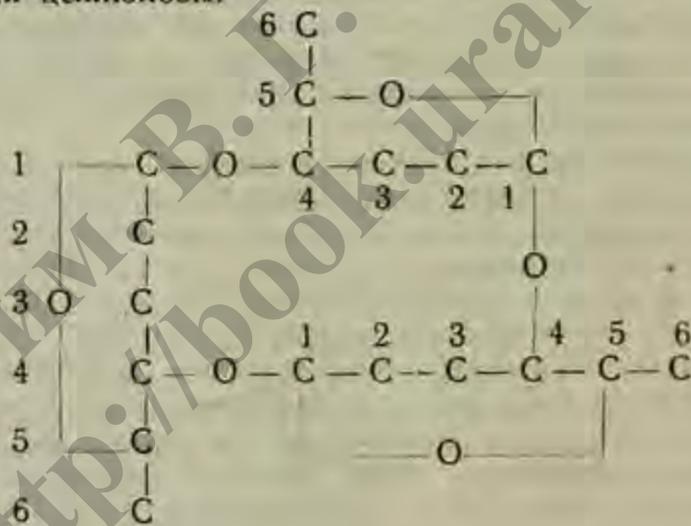
² K. Hess, W. Weitzien и F. Kunau, *A.* 435, 94 (1923).

³ F. Micheel, *A.* 456, 69 (1927).

Этот углевод, не реагирующий с фелинговой жидкостью, представляет собой белый, аморфный, растворимый в воде порошок, который этерифицируется пиридином и уксусным ангидридом до нонаацетата, а диметилсульфатом до нонаметилата. Ацетат выделяется из бензола или толуола при низких температурах в виде характерных кристаллов, которые повидимому представляют собою двойные соединения с растворителем. С бромформом также образуется хорошо кристаллизующееся двойное соединение.

Углевод, а также его уксусный и метиловый эфиры обладают в воде, бензоле, бромформе и ледяной уксусной кислоте молекулярным весом, точно соответствующим тригексозану, и не показывают склонности и ассоциации.

Нонаметилтригексозан во время гидролиза превращается количественно в 2, 3, 6-триметилглюкозу, что ограничивает возможные варианты его строения. Предполагая, что в процессе метилирования кислородные мостики не смещаются, мы должны принять во внимание только те формулы, в которых глюкозные группы соединены между собой через углеродные атомы 1, 4 и 5 (см. формулу ниже). Образование тригексозана из целлюлозы при ацетоллизе и омылении кислотами показывает, что нельзя сделать простых однозначных выводов о строении из данных о выделении продуктов ацетоллиза. Так как доказано, что тригексозан образуется из продуктов ацетоллиза, являющихся бромированными глюкозами, то не может быть сомнения, что трисахарид является продуктом реверсии, а не инверсии целлюлозы. Таким образом тригексозан не может быть принят во внимание при разрешении вопросов о строении целлюлозы.



Одна из возможных формул строения тригексозана Михееля.

Хотя тригексозан не был выделен непосредственно из смеси после ацетоллиза и образуется только после омыления в кислой среде, его образование все же может служить точкой опоры для понимания возникновения биозана Гесса и Фризе, столь важного в процессе ацетоллиза серной кислотой. Тригексозан образуется при отщеплении бромистого водорода из смеси дибромированных глюкоз; атомы брома присоединены повидимому к углеродным атомам 1 и 4 или 1 и 5. Возможно, что биозан образуется из возникающих сперва сернокислых эфиров глюкозы или другого близкого ей сахаристого вещества при отщеплении серной кислоты. Процессы можно было бы в принципе сравнить с образованием эфира из спирта при посредстве серной кислоты через этилсерную кислоту с тем лишь различием, что при образовании ангидрида полисахарида возникает промежуточный кислородный мостик в двух местах между углеродными цепями, также как при образовании диоксана из окиси этилена в присутствии серной кислоты.¹

¹ A. Fawcoksky, C. 1907, I. 16.

ТАБЛИЦА 46
Свойства целлоглюкозана и его производных

Темп. плавления	$[\alpha]_D$ в воде	Отношение к фелингов. жидкости	Форма кристаллов	T трибензоата
107/109°	+89,31°	Не реагирует даже при длительном кипячении	Пластинки	126-128°

До сих пор остается невыясненным, в каком отношении находится целлоглюкозан к тригексозану. Можно допустить, что при образовании целлоглюкозана бромистый водород отщепляется не интермолекулярно (между молекулами), как в случае образования тригексозана, а интрамолекулярно (внутри молекул).

ТАБЛИЦА 47
Свойства тригексозана (по Михеелю) и его производных

	Темп. плавл.	$[\alpha]_D^{20}$	Мол. вес в			
			Бен-золе	Бромо-форме	Лед. ук-к-те	Воде
Нонаацетат тригексозана. Мол. вес 864	123—126°	+86,6° (хлороформ)	827	851	864	—
Новаметилат 613	84—91°	+94,8° (хлороформ)	—	—	834 (в вакууме)	600
Тригексозан. Мол. вес 486 (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃ H ₂ O	184—189°	+90,5° (вода) +96,8° (метил. спирт)	—	—	—	445

Ангидрид целлобиозы М. Бергмана и Е. Кнее

Бергман и Кнее¹ получили другой продукт, образующийся при взаимодействии целлюлозы с бромистым водородом. Эти исследователи также исходили из ацетилцеллюлозы (ацетата А по Гессу и Вельциену) и действовали на нее при 20° большим избытком бромисто-водородной кислоты, насыщающей при 0° ледяную уксусную кислоту. От полученного сперва продукта реакции отщепляли бром при помощи уксуснокислого серебра: при этом Бергман и Кнее получили с небольшим выходом (0,5 г из 10 г ацетилцеллюлозы) хорошо кристаллизующийся ангидрид биозы, содержащий 4 ацетильных группы. Препарат воспринимает еще 2 ацетильных группы при действии пиридина и уксусного ангидрида и дает новый также кристаллический ацетат, который оказался гексаацетатом ангидрида биозы. Так как препарат этот при действии уксусного ангидрида и серной кислоты превращался в октаацетат целлобиозы, то Бергман и Кнее назвали углевод, лежащий в основе ацетатов, ангидридом целлобиозы.

В таблице 48 приведены свойства обоих ацетатов.

При омылении тетраацетата ангидрида целлобиозы получается углевод, нерастворимый в воде, но растворяющийся в щелочах и вновь выделяющийся при подкислении щелочных растворов. При действии смеси пиридина с уксусным ангидридом углевод вновь ацетируется до тетраацетата ангидрида целлобиозы, хотя и неполностью. Несколько странно, что это ацетилирование,

¹ M. Bergmann и E. Knehe, A. 445, 1 (1925).

ТАБЛИЦА 48

Свойства ацетатов ангидрида целлобиозы¹ (по Бергману и Кнее)

	Т. плавл.	$[\alpha]_D^{25}$ (C ₂ H ₂ Cl ₄)	Молек. вес в:			
			лед. укс. к-те	феноле	бромформе	кам- форе
Тетраацетат ангидрида целлобиозы	155/185°	-19,6	499 — 659	580 — 590	1514 — 1382	1680
Гексаацетат ангидрида целлобиозы	178/229°	-14,7	562 — 631	618 — 692	—	—

протекающее при тех же условиях, при которых тетраацетат превращается в гексаацетат, в данном случае ведет к образованию тетраацетата, а не гексаацетата.

На основании опытов Гесса и Шульце² определения молекулярного веса кристаллической ацетилцеллюлозы,¹ является сомнительным, достаточно ли криоскопическое изучение этих ацетатов для бесспорного вывода, что продукт реакции является действительно ангидридом биозы. Далее, принимая во внимание исследования Вельциена и Зингера,³ кажется сомнительным, можно ли, основываясь на образовании целлобиозы, считать ацетаты Бергмана и Кнее за ацетаты ангидрида целлобиозы. Наконец, укажем еще, что чрезвычайно нерезкая точка плавления и другие свойства вызывают сомнение в однородности этих препаратов.

В дополнение ко всему вышесказанному отметим еще, что тот же реагент, которым пользовались Бергман и Кнее (бромистый водород и лед. уксусная кислота), при продолжительном действии дает ацетобромцеллобиозу.⁴

б) Ацетолиз при помощи ацетилхлорида и соляной кислоты

Подобно бромистому ацетилю, ацетилхлорид также может вызывать ацетолиз целлюлозы. К данному случаю применимо то же самое, что было сказано выше относительно действия бромистого ацетила. Так, напр., Скрауп и Гейншпергер получили⁵ при своих опытах ацетохлорцеллобиозу. Аморфные продукты, с различным содержанием хлора, являются по их мнению промежуточными продуктами ацетолитического расщепления целлюлозы до ацетохлорцеллобиозы. Но в дальнейшем более подробные исследования⁶ показали, что в противоположность сильному действию смеси бромистого ацетила с бромистоводородной кислотой, смесь хлористого ацетила с соляной кислотой действует главным образом только ацетилирующе, и что полученные Скраупом и Гейншпергером „промежуточные продукты“ являются ни чем иным, как ацетилцеллюлозой, более или менее загрязненной продуктом реакции, содержащим хлор (ацетохлорцеллобиозой); ацетилцеллюлоза эта была подробно изучена Гессом и Вельциеном и названа ими ацетилцеллюлозой А (ср. стр. 259). Вообще же нужно отметить, что смесь ацетилхлорида с соляной кислотой реагирует далеко не так сильно ацетолизирующе, как смесь ацетилбромида с бромистым водородом. Продукты глубокого ацетолиза с помощью хлористого ацетила и соляной кислоты до сих пор еще недостаточно изучены.

д) Окислительные расщепления

До сих пор еще неизвестен ни один процесс, при котором целлюлоза расщеплялась бы в результате окисления до таких продуктов окисления,

¹ Полученный после омыления углесод не растворим в воде, но легко растворяется в щелочах.

² K. Hess и Schultze, N. 14, 435 (1926); A. 448, 99 (1926).

³ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, 82 (1925).

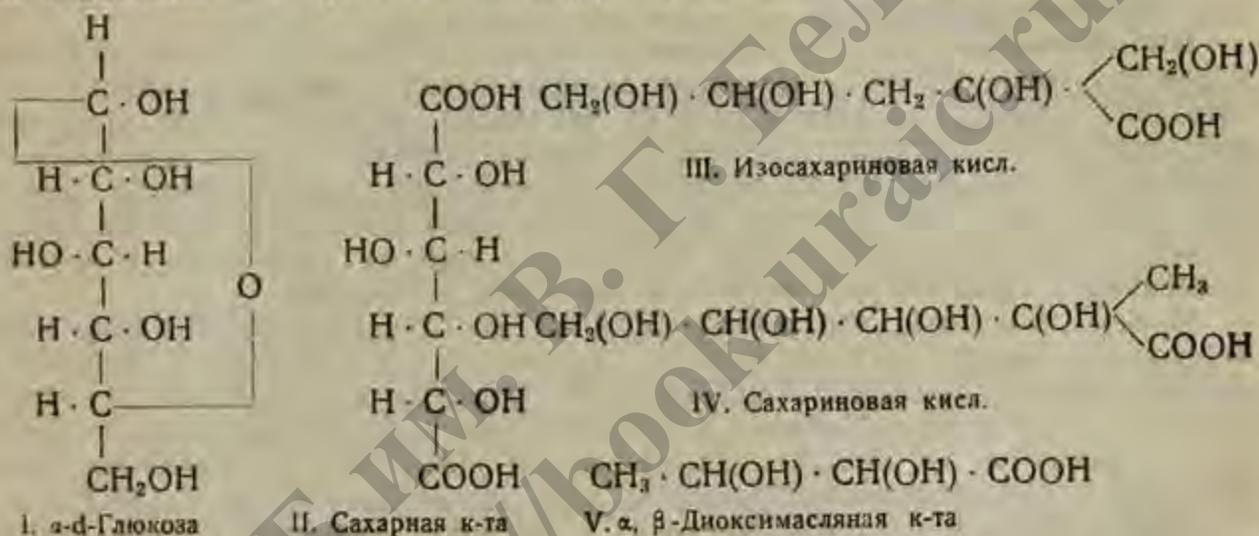
⁴ K. Hess, W. Weltzien и F. Kunau, A. 435, 93 (1923).

⁵ H. Skraup и E. Geinsperger, M. 26, 1469 (1905).

⁶ K. Hess, B. 54, 2872 (1921); K. Hess и W. Weltzien, A. 435, 46; ср. также стр.

которые еще сохраняли бы непосредственную связь с целлюлозой. Все препараты так называемой „оксицеллюлозы“ должны быть исключены из числа специфических продуктов окислительного распада (см. стр. 304 и след.), поэтому здесь следует рассмотреть лишь те настоящие продукты окислительного распада, которые переходят в водный раствор при реакциях окисления целлюлозы. Единственным исследованием, которое может послужить образцом для дальнейших работ в этой области, является работа Фабера и Толленса¹ о продуктах, получаемых при обработке целлюлозы бромом и известью, а также при обработке азотной кислотой (см. также главу об оксицеллюлозе, стр. 306 и след.). Хотя эти исследователи и не смогли правильно объяснить действие применявшихся ими реагентов на целлюлозу и назвали продукты реакции, перешедшие в раствор, „побочными продуктами“, но все же они выделили и описали эти вещества, которые мы в настоящее время считаем настоящими и основными продуктами окислительного распада целлюлозы.

При изучении продуктов реакции они упаривали водный фильтрат после взаимодействия хлопковой целлюлозы с бромом и известью в течение нескольких дней и выделили добавлением спирта осадок, который оказался кальциевой солью сахарной кислоты. До сих пор остается открытым вопрос, предшествует ли образованию сахарной кислоты (II) образование глюкозы² (I).



При изучении продуктов реакции хлопковой целлюлозы с горячей азотной кислотой ($d = 1,3$), фильтрат был нейтрализован известью, упарен и осажден спиртом. Осадок содержал кальциевые соли двух кислот: одна из них имела состав винной кислоты, вторая же очевидно является двухосновной кислотой с пятью C-атомами (триоксиглутаровая кислота?). Точное идентифицирование обеих кислот не было выполнено.

Фабер и Толленс при своем исследовании сделали также одно наблюдение, которым впоследствии часто пользовались при обсуждении вопросов строения, а именно — образование изосахариновой кислоты (III) при нагревании с известковой водой оксицеллюлозы, полученной с помощью азотной кислоты. Образование изосахариновой кислоты интересно в том отношении, что глюкоза при тех же условиях дает сахариновую кислоту (IV). На основании этого факта можно было бы предположить, что образование изосахариновой кислоты связано с особенностями строения „оксицеллюлозы“. Так напр. Прингсхейм³ предполагал, что причиной образования изосахариновой кислоты из оксицеллюлозы является глюкозидное соединение остатков глюкозы в оксицеллюлозе. Этот исследователь указывает на аналогию с молочным

¹ O. v. Faber и V. Tollens, В. 32, 2589 (1899).

² Ср. также образование сахарной кислоты из глюкозы под действием брома. A. Herzfeldt, A. 220, 358 (1883).

³ H. Pringsheim, Cell. 2, 61 (1922); Z. Angw. 35, 348 (1922); ср. также Heuser, стр. 94.

сахаром, который, содержа остатки глюкозы и галактозы, соединенные глюкозидной связью, при обработке известковой водой также не дает сахаринной кислоты, и наряду с метасахаринной кислотой¹ из него образуется только изосахаринная кислота,² в то время как ни один из составляющих его моносахаридов не дает в свободном состоянии изосахаринной кислоты.³ Но так как в настоящее время доказано, что предположения Прингсхейма ошибочны и что оксидицеллюлоза вообще не существует в виде определенного продукта окисления целлюлозы, то поэтому рассуждения Прингсхейма могли бы быть приложены в лучшем случае к весьма неопределенному продукту реакции, для которого даже не было бы выяснено, получается ли он вообще в результате окисления. Прингсхейму казалось, что вопрос о происхождении изосахаринной кислоты может быть также решен при попытке превращения целлобиозы в изосахаринную кислоту при обработке известью. Но попытка эта не удалась. Позднее, правда, Хинтикка⁴ сообщил, что ему удалось получить изосахаринную кислоту при обработке целлобиозы известью. Но нам кажется, что факт этот может быть использован при обсуждении вопросов строения продуктов, возникающих при окислении целлюлозы, лишь в том случае, когда продукты эти будут фактически выделены.⁵ До сих пор ни целлобиоза, ни близкие к ней вещества, не были получены при окислении целлюлозы.

При кипячении с известью оксидицеллюлозы Фабер и Толленс получили далее еще один продукт, а именно диоксималяную кислоту, которая была выделена в виде кальциевой соли из маточного раствора после отделения изосахаринной кислоты. Кислота оптически активна. Авторы приписали ей формулу V, основываясь на образовании иодоформа при обработке смесью иода с щелочью. Но кислота еще слишком мало изучена, точное сравнение с известными диоксималяными кислотами⁶ еще не проведено, и поэтому приведенное строение еще не может считаться доказанным.

Можно допустить, что диоксималяная кислота образуется в результате деструктирующего действия щелочи на один из сахароподобных продуктов расщепления целлюлозы азотной кислотой. Согласно исследованию Мейзенхеймера⁷ подобные кислоты возникают при действии щелочей на сахаристые вещества. Я считаю маловероятным возникновение диоксималяной кислоты из изосахаринной кислоты, как это предположил Э. Хейзер.⁸

Таким образом сахарная кислота и кислота, имеющая состав винной кислоты, являются безусловно настоящими продуктами окисления целлюлозы бромом или азотной кислотой. Но тот же вывод ни в коем случае не может быть приложен к изосахаринной и диоксималяной кислотам. Эти кислоты могли возникнуть из образовавшихся в результате гидролиза сахароподобных веществ, которые перегруппировались затем в кислоты под влиянием извести, согласно известным исследованиям Килиани⁹ и Нефа.¹⁰

¹ H. Killian, B. 16, 2629 (1883).

² H. Killian, B. 18, 631 (1885).

³ Ср. Killian, B. 26, 1650 (1893); из продуктов обработки галактозы известковой водой изолированы только мета- и парасахаринные кислоты (α - и β -метасахаринные кислоты по Neff, A. 376, 53 (1910)).

⁴ S. V. Hintikka, реф. С. 1923, I, 29⁵.

⁵ Мне кажется, что даже в этом случае образование различных сахаринных кислот не сможет дать ничего для разъяснения строения, т. к. на основании неудачи выделения из реакционной смеси, после известковой варки, какойнибудь определенной сахаринной кислоты еще нельзя сделать вывода, что таковая фактически не образовалась; ср. H. Killian, B. 38, 2668 (1905). До сих пор еще не учтено то обстоятельство, что изосахаринная кислота образуется также и из D-галактозы, хотя и в незначительных количествах.

⁶ Ср. Beilstein - Prager-Jacobson, Springer, Berlin 1921 т. III стр. 398; V. Meyer и P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Viet & K^c, Leipzig 1913, т. I, ч. 3, стр. 620

⁷ J. Meisenheimer, B. 41, 1012 (1908).

⁸ Heuser, стр. 95.

⁹ H. Killian, B. 41, 162 (1908); 42, 2609, 3904 (1909); 44, 109 (1910); ср. также A. Windaus, Ch. Z. 29, 564 (1905).

¹⁰ J. U. Neff, A. 357 214 (1907); 376, 1 (1910).

Образование изосахариновой кислоты, а также процесс возникновения сахарной кислоты остаются до сих пор неясными. Еще более неясна причина увеличенного выхода фурфурола из препаратов оксицеллюлозы, что уже было подчеркнуто на стр. 305. Возможно, что факт этот может быть объяснен присутствием какого то еще не изолированного продукта превращения целлюлозы, который отнюдь не должен быть настоящим продуктом окисления.

Наконец, мы упоминаем здесь еще об одном методе окислительного расщепления целлюлозы, который был недавно применен для разрешения некоторых вопросов химии каменного угля, имеющих отношение и к целлюлозе. Речь идет о так называемом окислении под давлением, по Ф. Фишеру¹ и его сотрудникам, при помощи газообразного кислорода в присутствии щелочей (соды) при повышенной температуре. Целлюлоза² дает при 200° с выходом в 42% алифатические кислоты, главным образом, уксусную кислоту (27,7%), немного щавелевой кислоты (4,8%), далее фумаровую и янтарную кислоты (0,7%) и, наконец, муравьиную кислоту (0,05%). Навряд ли следует упоминать, что столь грубое разрушение может привести лишь к совершенно нехарактерным продуктам распада, как это, впрочем, и видно по полученным результатам.

е) Термическое расщепление целлюлозы

Сначала приведем вкратце существующие данные об удельной теплоемкости и теплоте сгорания целлюлозы. Обе константы еще не определены с достаточной точностью; определение их следовало бы повторить, пользуясь заведомо чистыми препаратами целлюлозы. Данные о величине удельной теплоемкости колеблются. Флери³ приводит для сухой целлюлозы величину 0,366—0,41. Другие данные для целлюлозы различного происхождения и предварительной обработки приводит Диц.⁴

Теплота сгорания целлюлозы определена в 4181 кал/г.

Как и все другие нелетучие органические вещества целлюлоза подвергается при повышенной температуре разложению, в результате которого наряду с летучими веществами получается нелетучий углеродистый остаток. В зависимости от условий, продукты пирогенетического разложения целлюлозы имеют различный состав. В общем нельзя ожидать, чтобы продукты эти, возникшие при весьма грубых условиях из довольно чувствительных углеводов, могли иметь особое значение при разрешении вопросов строения. Несмотря на это, с ними неоднократно считались при разрешении вопросов строения целлюлозы, за отсутствием более подходящих экспериментальных данных. С другой стороны, термическое разложение целлюлозы интересно с точки зрения технически важного обугливания дерева. Так как древесина содержит в среднем до 60% целлюлозы, то пытались сравнить результаты термического разложения чистой целлюлозы с разложением дерева для выяснения роли целлюлозы при образовании технически важных продуктов разложения.⁵

Термическое разложение целлюлозы было изучено также с целью разрешения вопросов о происхождении и составе природных углей,⁶ а также, в тесной связи с этим, для сравнения с лигнином.⁷

¹ F. Fischer, *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle*, Bornträger, Berlin 1920, т. 4, стр. 8 и след.

² F. Fischer и H. Schröder в книге Fischer, *Abh. Kohle* 5, 208 (1922). F. Fischer и H. Tropsch, там же 7, 192 (1925).

³ G. Fleury, *C. r.* 130, 437 (1900).

⁴ O. Dietz, *Wehbl. Papierfabr.* 48, 3119 (1912).

⁵ Cp. Fischer с сотрудниками, *Abh. Kohle*, 5, стр. 115.

⁶ F. Fischer и сотрудники, *Abh. Kohle* 3, 288 (1919); C. Schwalbe и R. Scherr, *B.* 57, 319, 881 (1924); *B.* 58, 2500 (1925); F. Fischer и H. Tropsch, *B.* 56, 2418 (1923).

⁷ F. Fischer и сотрудники, *Abh. Kohle* 1, стр. 84, 194, 5, стр. 344 (1922); ср. также J. Marcussen, *Z. Angw.* 39, 898 (1926); 40, 48 (1927).

Сухая перегонка

Вопрос о том, при какой температуре начинает разлагаться целлюлоза, имеет значение для аналитиков. Так как природные целлюлозные волокна, напр., различные виды хлопка или древесной целлюлозы, не легко отдают свою гигроскопическую влагу, то для полного удаления воды необходимо сушить, с целью ускорения, при повышенной температуре.¹ Поэтому главным образом в связи с выяснением условий сушки пришли к интересующему нас здесь определению, при какой температуре начинает разлагаться целлюлоза. Эта температура была найдена весьма различной. В таблице 49 приведены различные данные о температуре разложения различных препаратов целлюлозы.

Расходящиеся результаты определения начальной температуры разложения целлюлозы объясняются различными причинами. Следует, очевидно, различать два рода изменений целлюлозы, которые затрудняют единообразие определения. Как видно из определений Гофманна, де-Шардонне и Берля, при повышении температуры происходит некоторое изменение свойств целлюлозы в отношении реакционной способности и растворимости, что проявляется также в изменении вязкости ее растворов или растворов ее производных. Было предположено, что эти изменения основаны на деполимеризации, что само по себе говорит очень мало.²

Возможно, что при этом происходит ослабление мицеллярного комплекса природного волокна, что может быть объяснено различными причинами. В общем подобные изменения могут произойти и без заметного разложения целлюлозного вещества в том смысле, как оно нас интересует в этой главе. Не исключена возможность того, что наблюдаемые Гофманом, де-Шардонне и Берлем изменения зависят от разрушения лишь незначительной части целлюлозного вещества; по моему мнению это вполне возможно в смысле влияния примеси посторонних веществ на величину частиц целлюлозы. В связи с излагаемым здесь, мы оставим временно в стороне подобные рассуждения и обратимся к изучению влияния температуры в тех случаях, когда разложение целлюлозного вещества проявляется в образовании продуктов, уже явно отличающихся от целлюлозы.

Для чистой целлюлозы изменение начинается безусловно не ниже 100°. Расхождение вышеприведенных указаний обусловлено различными другими обстоятельствами, которые также должны быть учтены при установлении начала разложения. В первую очередь необходимо обратить внимание на исходный материал. Несомненно, что препараты, полученные химической обработкой одревесневших волокон, разлагаются при более низкой температуре, чем препараты чистого хлопка. Как уже было указано различными исследователями,³ можно себе представить, что присутствие посторонних веществ, примешанных в весьма незначительном количестве и возникающих в результате предварительной обработки, напр., кислот, галоидных производных и т. п. может дать повод к преждевременному разложению. При этом могут играть роль также и продукты разложения самой целлюлозы, возникшие, напр., в процессе отбеливания. Они могут оказаться менее устойчивыми при нагревании, чем сама целлюлоза, и тем самым привести внешне как бы к большей чувствительности всего целлюлозного препарата.

Другим фактором, который также должен быть учтен при определении начала разложения, является, согласно исследованиям Шейрера⁴ и Кехлива,⁵ время, в течение которого действует данная температура. Отваренные небеленые хлопчатобумажные ткани переносят, судя по их крепости (что яв-

¹ Cp. H. Ost, F. Westhoff и L. Glessner, A. 382, 355 (1911); H. Ost, A. 398, 315/316, (1913); а также статью Каца, в конце книги, отдел „Набухание целлюлозы в воде“.

² E. Berl, Ztschr. ges. Schless- und Sprengstoffwesen 4, 81 (1909).

³ Cp. Schwalbe, стр. 29; далее M. Renker, Ueber Bestimmungsmethoden der Zellulose Bornträger, Berlin 1910, стр. 15, 16, 90.

⁴ A. Scheurer, Bl. M. 53, 68 (1883).

⁵ C. Koechlin, Bl. M. 55, 547 (1888).

ТАБЛИЦА 49

Данные различных авторов о температуре разложения целлюлозных препаратов

Автор	Материал	Темп.	Признаки начала разложения
Шульце ¹	Древесная целлюлоза, полученная обработкой бертолетовой солью и азотной к-той	120°	Побурение и хрупкость
Лепсиус и Кирхнер ²	Соломенная натровая и сульфитная целлюлоза	100°	Начинающееся разложение
Мюллер ³	Природные волокна различного происхождения	110—115°	Разложение не наблюдается
Кун ⁴	Хлопок	100°	Потеря гибкости, появления твердости и хрупкости
Винтерштейн ⁵ .	Различные препараты целлюлозы, полученные обработкой бертолетовой солью и азотной к-той	105°	Более реакционно-способная при гидролизе серной кислотой, чем раньше
Гофман ⁶	Различные препараты целлюлозы	> 90°	При гидролизе серной кислотой выход глюкозы тем больше, чем выше темп. нагрева
Швальбе ⁷ . . .	Небеленая сульфитная целлюлоза	105—107°	Подтверждает данные Гофмана
Ренкер ⁸			При гидролизе серной к-той не наблюдается изменения выхода глюкозы
Сурингар и Толленс ⁹	Джут	97°	Тот же выход целлюлозы после обработки хлором, как и до нагревания
Де-Шардонне ¹⁰	Различные препараты целлюлозы	180°	Меньший выход целлюлозы при расщеплении хлором, чем до нагревания
Берль ¹¹	Различные препараты целлюлозы	Более высокая т-ра в газах, не содержащих кислорода	После нитрования получается более легко растворимая нитроцеллюлоза, чем до нагревания
Кросс и Бивен ¹²			После нитрования получается более легко растворимая нитроцеллюлоза, чем до нагревания
Гоппе-Зейлер ¹³	Хлопок в форме фильтровальной бумаги, ваты или ткани	До 150°	Предостерегают от применения темп. выше 100°, так как происходят молекулярные изменения, влияющие на дальнейшее действие реактивов
Гроссетесте ¹⁴ .			Какого-либо влияния незаметно
Шейер ¹⁵		Выше 150°	Начинается пожелтение и ослабление крепости волокна
Захарияс ¹⁶ . . .			
Виль ¹⁷		Выше 200°	Темнобурое окрашивание
Бютнер и Вислиценус ¹⁸			
Бэн ¹⁹	Очищенный хлопок	200°	Образование кислых составных частей

¹ Fr. Schulze, C. 1857, 321. ² E. Kirshner, Das Papier, 2 изд. Bieberach (1910).
³ H. Müller, в книге A. Hoffmann, Bericht über Wiener Weltausstellung 1873, т. III, стр. 27 и след. (1877). ⁴ Kuhn, Die Baumwolle, Wien 1892, стр. 130. ⁵ E. Winterstein, H. 17, 391 (1892). ⁶ H. Hofmann, Diss. Göttingen (1906). ⁷ C. Schwalbe, B. 40, 1348 (1907).
⁸ M. Renker, Ueber Bestimmungsmethoden der Zellulose, Bornträger, Berlin 1910, стр. 16.
⁹ H. Suringar и B. Tollens, Z. Angw. 9, 744 (1896). ¹⁰ H. de Chardonnet, Герм. пат. 64 031, (1891). ¹¹ E. Berl, Герм. пат. 199 885 (1907); Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 4, 81 (1909). ¹² C. Cross и E. Bevan, Textbook of Papermaking, стр. 93, 3 изд. (1907). ¹³ F. Hoppe-Seyler, B. 4, 15 (1871). ¹⁴ Grosseteste, Bl. M. 58, 65 (1883). ¹⁵ A. Scheurer, Bl. M. 58, 68 (1883). ¹⁶ Zacharias, Z. F. I. 2, 234 (1903). ¹⁷ W. Will, Mitteilungen aus der Zentralstelle f. wiss.-techn. Untersuchungen 4, 13 (1904). ¹⁸ G. Büttner и H. Wislicenus, J. pr. (2) 79, 194 (1909). ¹⁹ J. W. Bain, Rev. gén. Matières plast. 2, 527 (1926); J. еф. Cell. 8, 10 (1927).

ляется чувствительным меридом воздействия на волокно), кратковременный нагрев до 160° без заметного уменьшения прочности на разрыв. С увеличением продолжительности нагревания крепость быстро падает, напр. после восьми часов более чем наполовину первоначальной величины. По Шейреру хлопок выдерживает даже очень кратковременный нагрев до $200-350^{\circ}$. Так напр. ослабление волокон хлопка после соприкосновения с расплавленным цинком (228°) и даже с расплавленным свинцом (350°) в течение 1 секунды остается весьма незначительным. С другой стороны Кехли показал, что хлопок совершенно обугливается при нагревании в течение нескольких месяцев до $120^{\circ}-130^{\circ}$. Таким образом время воздействия имеет большое значение и должно быть безусловно учтено при определении темп. разложения.

В общем можно, основываясь на многочисленных данных,¹ утверждать, что разложение чистой хлопковой целлюлозы не происходит при температурах ниже 100° и что даже выше, до 125° , не следует бояться разложения чистой целлюлозы,² при условии отсутствия кислорода и по возможности также света, и если время воздействия не слишком велико. При более же высокой температуре начинается сперва медленное разложение,³ которое становится заметным только выше $140-150^{\circ}$.

Бюттнер и Вислицениус⁴ считают началом разложения температуру в $140-150^{\circ}$. Класон, Хейденштам и Норлин,⁵ которым мы также обязаны важными исследованиями о влиянии повышенной температуры на целлюлозу, указывают, что до 260° разложение сравнительно незначительно. Они наблюдали явно выраженный максимум разложения при 275° ; при этой температуре начинается экзотермический процесс разложения, который они считают настоящим процессом обугливания; при этом температура повышается самопроизвольно на 80° и больше. Во время этой фазы разложения образуется главная масса продуктов. Когда главная реакция прошла, то при дальнейшем повышении внешней температуры образуются лишь незначительные количества продуктов разложения, которые, впрочем, имеют другой состав, чем те, которые образовались раньше. Вместо углекислоты выделяется больше окиси углерода, а к концу также и метан. По Класону, Хейденштаму и Норлину до 470° из целлюлозы удаляются все продукты разложения, способные отгоняться.

Полученные продукты разложения при комнатной температуре газообразны, жидки или тверды. Среди газообразных продуктов реакции по количеству первое место занимает углекислота. За ней следует окись углерода и наконец метан и этилен. Саразин,⁶ а также Эрдман и Шэфер⁷ нашли среди газообразных продуктов разложения также большие количества водорода. Эрдман и Шэфер⁸ выделили формальдегид.

Среди жидких продуктов разложения преобладает вода. В небольших количествах образуются также ацетон,⁹ метилэтилкетон,¹⁰ муравьиная и уксусная кислоты.¹¹ Класон, Хейденштам и Норлин,¹² а также Бюттнер и Вислицениус¹³ отметили отсутствие метилового спирта, что интересно

¹ Исследования Materialprüfungsamt в журнале Papier-Ztg. 34, 3127 (1909); Ost и Westhoff, Ch. Z. 33, 197 (1909); H. Ost, A. 398, 315 (1913); мой собственный опыт также подтверждает это

² M. Renker, Ueber Bestimmungsmethoden der Zellulose Bornträger, Berlin 1910, стр. 15/16, 90

³ Ср. опыты M. Renker, l. c. стр. 89, 90.

⁴ G. Büttner и H. Wislicenus, J. pr. (2), 79, 194 (1909).

⁵ P. Klason, G. v. Heidenstam и E. Norlin, Z. Angw. 22, 1206 (1909).

⁶ J. Sarasin, A. Sc. (4) 46; C. 1918, II, 528.

⁷ E. Erdmann и C. Schäfer, B. 43, 2399 (1910).

⁸ E. Erdmann и C. Schäfer, l. c., стр. 2401.

⁹ G. Büttner и H. Wislicenus, J. pr. (2), 79, 187 и след. (1909); P. Klason, G. v. Heidenstam и E. Norlin, Z. Angw. 22, 1213 (1909); E. Erdmann и C. Schäfer, l. c. 2400

¹⁰ J. Sarasin, A. Sc. (4) 46; C. 1918, II, 528.

¹¹ P. Klason, G. v. Heidenstam и E. Norlin, l. c., стр. 1213; G. Büttner и H. Wislicenus, J. pr. (2) 79, 182 (1909).

¹² l. c. 1209.

¹³ l. c. 193.

виду его образования из дерева; ¹ повидимому он образуется исключительно из лигнина и пектиновых веществ древесины.

Кроме того, образуется поразительно большое число различных жидких и твердых продуктов, которые содержатся отчасти в водном слое, в т. наз. подсмольной воде, отчасти в смолистой части, т. наз. целлюлозном дегте. Все эти вещества, насколько до сих пор известно, образуются лишь в сравнительно небольших количествах.

Среди этих веществ Кросс и Бивен² нашли фурфурол, Эрдманн и Шэфер³— α -оксиметилфурфурол, далее мальтоль и γ -валеролактон, Саразин⁴—метилфуран, 2,5-диметилфуран, три- и тетраметилфураны. Из дегтя были выделены также фенолы, напр. Вихельхауз⁵ нашел простой фенол, Саразин⁶—крезол; наконец Саразин доказал также присутствие следов толуола.

В качестве нелетучего остатка при разложении получается, так называемый, целлюлозный уголь, который по свойствам и внешнему виду более напоминает кокс.

Выход вышеприведенных продуктов разложения зависит конечно от рода нагрева. Поэтому навряд ли можно ожидать точно совпадающих результатов исследований различных авторов. Ниже мы приводим некоторые данные. Наилучшая сводка приведена у Класона, Хейденштама и Норлина.⁷

ТАБЛИЦА 50

Продукты пирогенетического разложения целлюлозы
(все данные относятся к весу сухого хлопка)

Вода	34,52%	Углекислота	10,35%
Уксусная к-та	1,39%	Окись углерода	4,15%
Ацетон	0,07%	Метан	0,27%
Метиловый спирт	—	Этилен	0,17%
Деготь	4,18%	Целлюлозный уголь	38,82%
Другие органич. вещества	5,14%		
			99,06%

Другие менее полные аналитические данные приведены у Бюттнера и Вислиценуса.⁸

Уксусная к-та	2,76%	2,50%	Деготь	5,97%	7,1%
Кетоны	0,04	0,24%	Целлюлозный уголь	20,07%	30,56%
Восстанавливающие вещества	7,56	6,91%			

Расходящиеся результаты обоих параллельных опытов, относящихся к одному и тому же материалу, объясняются различием нагревания.

Другие продукты реакции получают лишь в небольших количествах. Эрдманн и Шэфер выделили 3 г соединения формальдегида с фенилгидразинном из $\frac{1}{4}$ л подсмольной воды, выход которой достигает 30%—40%. Выход мальтоля не превышал 2,8 г из 9 кг целлюлозы (фильтровальная бумага). В несколько больших количествах были получены Эрдманном и Шэфером фурфурол и метилфурфурол.

¹ Для сравнения укажем на сводку о продуктах разложения дерева при сухой перегонке, приведенную Pringsheim'ом, Z. Angw. 40, 1387 (1927).

² Cross-Bevan, стр. 69; ср. E. Erdmann и C. Schäfer, B. 43, 2401 (1910).

³ E. Erdmann и C. Schäfer, l. c. 2402 и след.

⁴ J. Sarasin, A. Sc. (4) 46, C. 1918, II, 528.

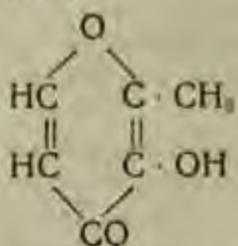
⁵ H. Wichelhaus, B. 43, 2922 (1910); ср. также J. Sarasin, l. c.

⁶ J. Sarasin, A. Sc. (4) 46; C. 1918, II, 528.

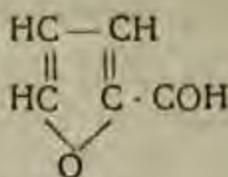
⁷ P. Klason, G. v. Heidenstam, E. Norlin, Z. Angw. 22, 1207, (1909), а также P. Klason, J. pr. 60, 413, (1914).

⁸ G. Büttner и Wislicenus, J. pr. (2) 79, 192, 194 (1909); другие указания о выходе продуктов разложения при набухании целлюлозы см. у Graefe, Braunkohle 6, 222 (1907/1908); Bautlin, Diss. Karlsruhe 1913, Пирогенетическое разложение целлюлозы, крахмала, сахара и сульфитных щелоков; F. Fischer и H. Schrader в книге F. Fischer, Abh. Kohle, 5, 113, (1922).

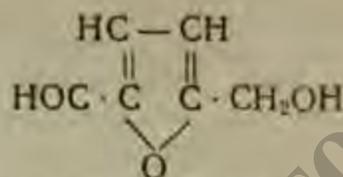
Строение приведенных продуктов реакции выяснено (кроме метилфурфуриолов). Строение мальтоля (I) определили Ператонер и Тамбурелло.¹



Мальтоль по Ператонеру
и Тамбурелло



Фурфурол



ψ-Оксиметилфурфурол

Но продукты эти дают мало материала для выяснения строения целлюлозы. Реакция слишком груба и получаемые продукты реакции мало специфичны. Мы должны их рассматривать, как продукты пирогенетического разложения, общие для всех углеводов. Так, напр., крахмал также дает при нагревании фурфурол и мальтоль. Кроме того, фурфурол образуется при сухой перегонке² почти всех углеводов. Еще в большей мере это относится к образованию ароматических углеводов, особенно к фенолу. Само собой разумеется, что какое-либо участие ароматических групп в построении молекул целлюлозы совершенно исключается.

ТАБЛИЦА 51

Состав целлюлозного угля по Класону, Хейденштаму и Норлину

Уголь из	С	Н	О
Хлопка	81,79	3,89	14,32
Сосновой древесной целлюлозы	81,69	3,64	14,67
Еловой древесной целлюлозы	81,32	4,23	14,45
Березовой древесной целлюлозы	83,7	4,3	12,0
Буковой древесной целлюлозы	83,1	4,1	12,8

Некоторое значение приобретают результаты, полученные при сухой перегонке целлюлозы, при сравнении с результатами, полученными при тех же условиях с лигнином.³ В противоположность целлюлозе, из лигнина образуется некоторое количество метилового спирта (ср. стр. 350). Кроме того, в данном случае преобладает образование ароматических веществ, что часто ставилось в связи с ароматическим характером лигнина.

Уголь, остающийся после сухой перегонки целлюлозы, также неоднократно подвергался изучению. Класон, Хейденштам и Норлин⁴ приводят данные о составе целлюлозного угля, показанные в табл. 51.

Указанные исследователи утверждают, что целлюлозный уголь и древесный уголь,⁵ полученный в тех же печах, имеют почти тот же состав, что и каменный уголь. Содержание водорода несколько ниже, чем в каменном угле (ср. стр. 357). Обычный древесный уголь, выжженный в кучах (костровый уголь), имеет повидимому тот же состав, что и антрацит.⁶ По Бюттнеру

¹ A. Peratoner и A. Tamburello, В. 36, 3407, (1903); С. 1905, II, 680.

² F. Sestini, С. 1898, II, 182.

³ F. Fischer и H. Schrader, Abh. Kohle 5, 106 (1922); H. Tropsch, Brennstoffchemie 3, 321 (1922); H. Tropsch и A. v. Philippovich, Abh. Kohle 7, 84 (1925); F. Fischer и H. Tropsch, Abh. Kohle 7, 181 (1925).

⁴ P. Klason, G. v. Heidenstam и N. Norlin, Z. Angw. 22, 1207 (1909).

⁵ Ср. Klason, G. v. Heidenstam и E. Norlin, Z. Angw. 23, 1253 (1910); далее Violette, L. Stein, С. 1901, II, 951; Handbuch von Strache-Lant, Kohlenchemie, Akad. Verl., Leipzig, 1924, стр. 19. Определение древесного угля, полученного сухой перегонкой, имеется у E. Heuser, Z. Angw. 26, 393 (1913).

⁶ Ср. соответствующие монографии, напр., M. Klar, Technologie der Holzverkohlung, J. Springer, Berlin 1926; L. Hawley, Holzdestillation, нем. пер. A. Schreiber, J. Springer Berlin, 1926; W. Harper, Die Destillation industrieller und forstwirtschaftlicher Holzabfälle, нем. пер. Linder, J. Springer, Berlin (1909).

и Вислиценусу¹ целлюлозный уголь сохраняет структуру первоначального целлюлозного волокна. Было бы, конечно, интересно исследовать рентгенограмму подобного угля.

Из целлюлозного угля состоят нити эдиссоновской угольной лампочки накаливания.

Сухая перегонка под уменьшенным давлением

Существенно иначе протекает пирогенетическое разложение в вакууме. Очевидно первичные продукты реакции во-время отгоняются и предохраняются от дальнейшего разложения. Пикте и Саразин,² которым мы обязаны разработкой этого важного способа, исследовали состав продуктов перегонки и установили, что они частично принципиально отличаются от продуктов разложения при нормальном давлении. Авторы приводят показанные рядом данные для перегонки под уменьшенным давлением (12—15 мм):

Вондая жидкость, соответствующая подсмольной воде нормальной сухой перегонки, содержит лишь немного органических веществ, среди которых, наряду с фурфуролом, были обнаружены небольшие количества жирных кислот. Водный конденсат образуется главным образом в начале перегонки, примерно при 210°.

Вондая жидкость	32%
Пастообразная масса	45%
Газ и потери	13%
Остаток в реторте	10%

(Все числа относятся к весу сухого хлопка).

Главный продукт реакции содержится в перегоняющемся после этого буром масле, которое при охлаждении застывает в виде пасты и частично закристаллизовывается. Кристаллизация эта, правда, в дальнейшем не подтвердилась.³ В этой части продуктов реакции содержится легко растворяющийся в воде ангидрид глюкозы, левоглюкозан, выход которого достигает 70% от веса масла, или 30% от веса взятого хлопка.

Остаток в реторте, который соответствует целлюлозному углю нормального процесса перегонки, равен всего лишь 10% и не был ближе изучен.

Выход левоглюкозана, который представляет наибольший интерес, был изучен Венном⁴ для различных сортов хлопка. Этому исследователю удалось установить важный факт, что на выход левоглюкозана весьма вредно влияют минеральные примеси в хлопке; возможно более полным извлечением сырого хлопка 1,5% раствором едкого натра, затем 1% соляной кислотой и последующей основательной промывкой можно повысить выход левоглюкозана до 38% и выше. Одновременно тот же исследователь установил, что содержание кислот в водной фракции связано с выходом левоглюкозана в том смысле, что максимальному выходу левоглюкозана соответствует минимальное образование кислот. Выход левоглюкозана был установлен по весу полученного из него хорошо кристаллизующегося чистого трибензоата (т. плавл. 197°). Так как опыты с чистым левоглюкозаном показали, что выход его трибензоата равен всего 81—83%, то приведенные в таблице 52 числа соответствуют фактически более высоким выходам. Венн отмечает, что при благоприятных условиях можно достичь выхода почти равного 50% от веса взятой целлюлозы. В таблице 52 приведены результаты исследования Венном американского и египетского хлопка. Оба сорта дают несколько расходящиеся результаты. Так как целлюлоза американского и египетского хлопка химически идентична,⁵ то причина различия пока еще не ясна (ср. особенно опыт 5).

¹ G. Büttner и H. Wislicenus, J. pr. (2) 79, 192 (1909); ср. Tropisch, Brennstoffchemie 5, 288 (1924).

² A. Pictet и J. Sarasin, Helv. 1, 87 (1918).

³ H. J. P. Venn, T. Inst. 15, 414 (1924); полный реф. Cell. 5, 95 (1925).

⁴ H. J. P. Venn, l. c.

⁵ K. Hess, E. Messmer и N. Ljubitsch, A. 444, 307 (1925).

ТАБЛИЦА 52

Сводка выходов левоглюкозана по Венну

Предварительная обработка хлопка	Целлюлоза	Зола %	Водная жидкость %	Пастобразная масса %	Газ %	Остаток в реторте %	Содержание к-т в водн. жидкости %	Левоглюкозан, % от теории
1. Сырой хлопок	амер.	0,99	38	13	20	28	—	нет
То же	егип.	1,1	38	16	19	27	—	—
2. Очищен по Бельцеру и Персоу ¹	амер.	—	—	—	—	—	—	—
То же	егип.	0,04	17	68	5	10	—	35
3. Сырой хлопок, отварен 8 час. с 1,5% NaOH и промытый	амер.	0,21	20	62	7	11	0,21	25
То же	егип.	0,28	20	62	8	10	0,21	28
4. Как п. 3, но затем подкислен 1% HCl и промыт	амер.	0,042	15	69	5	11	0,13	34
То же	егип.	0,043	11	72	5	8	0,08	36
5. Как п. 4, затем еще 8 час. кипяч. с 1,5% NaOH и промыт	амер.	0,03	17	67	5	11	—	27
То же	егип.	0,076	28	51	9	12	—	18
6. Как и п. 5, затем подкислен 1% HCl и промыт	амер.	0,019	16	66	6	12	—	31
То же	егип.	0,043	16	68	6	10	—	31
7. Гидроцеллюлоза ² , ³ полученная после 1 часа кипячения с 2% HCl	амер.	0,016	10	77	5	8	0,05	34
То же	егип.	0,020	8	82	4	6	—	40

При перегонке левоглюкозана при нормальном давлении по данным Пикте и Саразина получаются продукты разложения, похожие на те, которые образуются при сухой перегонке целлюлозы при нормальном давлении (муравьиная кислота, уксусная кислота, ацетон, фенолы). Авторы делают отсюда вывод, что левоглюкозан является промежуточным продуктом при термическом разложении целлюлозы под нормальным давлением.

Вещество образуется в столь большом количестве, что не может быть никакого сомнения в том, что оно заслуживает особого внимания при изучении изменений целлюлозы, большего, чем все остальные продукты пирогенетического разложения. Мы еще вернемся к этому вопросу более подробно в главе о вопросах строения. Здесь же мы остановимся только на строении и свойствах этого интересного вещества.

Прежде всего необходимо упомянуть, что левоглюкозан был уже получен и подробно описан Танре,³ как продукт реакции (продукт омыления?) барита с глюкозидом пихтового дерева — пицеином и другими глюкозидами, салицином и кониферином. Фонгерихтен и Мюллер⁴ получили то же вещество, как продукт расщепления апиина (глюкозида петрушки) щелочами. Эти исследователи оставляют открытым вопрос о том, существует ли левоглюкозан как таковой в глюкозидах, или же он образуется из глюкозы под влиянием щелочной обработки в результате ангидризации.

В таблице 53 приведены главнейшие свойства левоглюкозана и его производных.

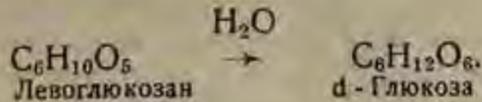
¹ F. G. Beltzer и J. Persoz, Les Matières Cellulosiques, Paris (1911).

² Ср. стр. 290 и след.

³ Ch. Tanret, Bl. (3) II, 949 (1894).

⁴ E. Vongerichten и Fr. Müller, B. 39, 241 (1906); эти исследователи называют левоглюкозан β-глюкозаном.

Для понимания строения левоглюкозана важно его превращение при гидролизе в d-глюкозу с поглощением воды:¹



Таким образом можно считать левоглюкозан ангидридом глюкозы. Он содержит кроме 1,5-кислородного мостика глюкозы (ср. стр. 321) еще второй кислородный мостик. Левоглюкозан не восстанавливает фелингову жидкость; поэтому в построении второго кислородного мостика участвует полуацетальная альдегидная группа глюкозы.

Каррер² показал, что наиболее вероятно в левоглюкозане ангидридное соединение β -конфигурации этой группы с какой-либо OH-группой. Каррер доказывает это тем, что левоглюкозан особенно легко образуется при нагревании d-глюкозы, тогда как из α -глюкозы, т. е. из обычной формы α -глюкозы, он вовсе не образуется, или же образуется только в виде следов. Наоборот, α -глюкоза дает при нагревании открытый Желиом³ изомерный α -глюкозан.⁴

Наконец при помощи описанного на стр. 333 метода метилирования Пюрди-Ирвина, т. е. гидролизом триметилового эфира левоглюкозана, был окончательно разрешен вопрос о положении второго кислородного мостика левоглюкозана. Правильное положение этого кислородного мостика было указано уже ранее Пикте и Крамером⁵ на основании менее убедительных опытов. Гидролиз триметиллевоглюкозана разбавленной соляной кислотой⁶ привел к образованию триметилглюкозы (III), которая на основании опытов Ирвина и Ольдхема дает при окислении триметилсахарную кислоту (IV), т. о. не имеет метильных групп, связанных с углеродными атомами 1 и 6. Так как эта

ТАБЛИЦА 53

Свойства левоглюкозана и его производных

	Т. плав.	Т. кип.	$[\alpha]_D$
Левоглюкозан . . .	179—180 ⁷	Перегоняется без разлож. (при 9 мм) ⁸	—66,17° (вода) ⁹
Левоглюкозана гидрат . . .	108 ¹⁰	—	—
Триацетат левоглюкозана . . .	110 ¹¹	—	—45,5° ¹² (спирт)
Трибензоат левоглюкозана . . .	199—200 ¹³	—	—
Триметил левоглюкозана . . .	62—65 ¹⁴	135,5° ¹⁴ (12 мм)	—63,5° ¹⁴ (вода)

¹ Ch. Tanret, Bl. (3) 11, 953 (1894).

² P. Karrer, Helv. 3, 258 (1920); A. Pictet, Helv. 3, 649 (1920); ср. Irvine и Oldham, Soc. 119, 1757 (1921); эти авторы предполагают β -строение левоглюкозана на основании преимущественного образования β -метилглюкозида из левоглюкозана при очень осторожном расщеплении 0,47%-ым раствором хлористого водорода в метиловом спирте; ср. там же опыт, описанный авторами на стр. 1758.

³ A. Gelis, C. r. 51, 331 (1860).

⁴ Ср. Pictet и P. Castan, Helv. 3, 645 (1920) и позднейшие работы.

⁵ A. Pictet и M. Cramer, Helv. 3, 640 (1920), ср. P. Karrer и A. Smirnoff, Helv. 5, 124 (1922).

⁶ Irvine и Oldham, Soc. 119, 1755 (1921).

⁷ Ch. Tanret, Bl. (3) 11, 951 (1894); E. Vongerichten и Fr. Müller, B. 39, 244 (1906); A. Pictet и J. Sarasin, Helv. 1, 89 (1918).

⁸ J. Irvine и J. Oldham, Soc. 119, 1759 (1921).

⁹ A. Pictet и J. Sarasin, l. c. 90; Ch. Tanret, l. c. 951 и след.; E. Vongerichten, и Fr. Müller, l. c. 244.

¹⁰ E. Vongerichten и Fr. Müller, l. c. 245.

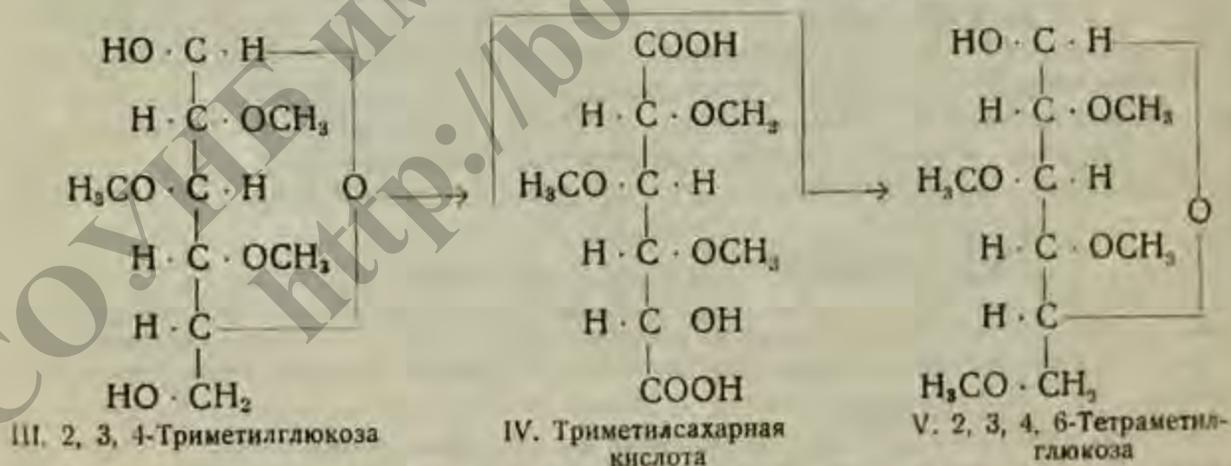
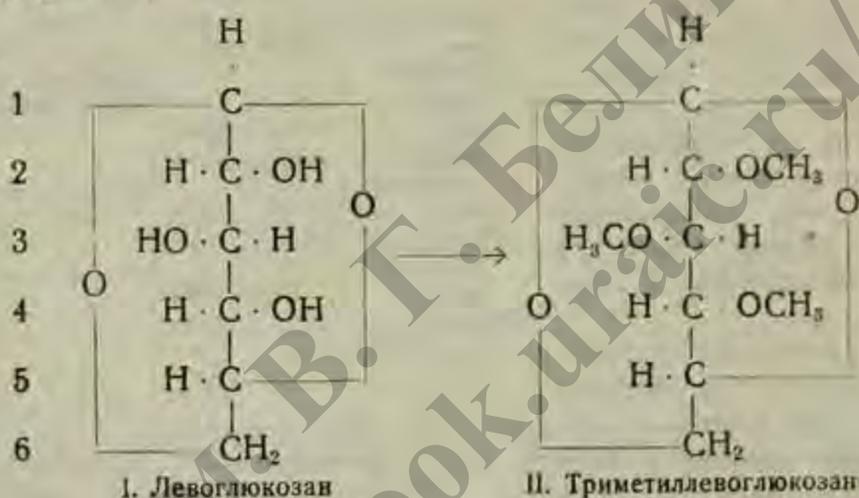
¹¹ E. Vongerichten и Fr. Müller, l. c. 245; ср. Tanret, l. c. 954; A. Pictet и J. Sarasin, l. c. 91.

¹² Ch. Tanret, l. c. 954.

¹³ E. Vongerichten и Fr. Müller, l. c. 245; ср. Tanret, l. c. 953; A. Pictet и Sarasin l. c. 91.

¹⁴ J. Irvine и J. Oldham, Soc. 119, 1755 (1921).

триметилглюкоза не дает оазона, то она может быть только 2, 3, 4,- или 2, 3, 5-метилпроизводным глюкозы. Исследуемая триметилглюкоза по свойствам идентична с триметилглюкозой, полученной Пюрди и Бриджеттом при метилировании глюкозы или метилглюкозида; кроме того, она превращается при дальнейшем метилировании в обычную тетраметилглюкозу, получаемую непосредственным метилированием глюкозы; поэтому Ирвин и Ольдхем предположили, исходя из прежнего взгляда на глюкозу, как содержащую гидрофурановое кольцо, что исследованная триметилглюкоза является 2, 3, 5-метилпроизводным.¹ После того, как Хеуорзс с сотрудниками доказали неправильность предположения о фураноидном строении глюкозы и продуктов ее метилирования и установили присутствие в ней кислородного кольца 1-5, не может быть сомнения, что триметилглюкоза, образуемая при гидролизе триметиллевоглюкозана, является 2, 3, 4-производным. Если положение мостика в триметиллевоглюкозане соответствует положению мостика в левоглюкозане, то левоглюкозан является (1, 6)-ангидро-(1, 5)-глюкозой, и реакция, подтверждающая строение, может быть выражена формулами I → V.



Глюкоза имеет довольно большую склонность к образованию левоглюкозана. Так напр., по Ирвину и Ольдхему, 2, 3, 4-триметилглюкоза при перегонке в вакууме вновь частично превращается в триметиллевоглюкозан.² Насколько легко глюкоза превращается в левоглюкозан, видно из эффективного синтеза, произведенного Каррером и Смирновым.³ Ацетобромглюкоза (VI) соединяется с триметиламином с образованием тетраацетилглюкозида-триметиламмоний-бромид (VII); при действии щелочей аммонийная соль гладко расщепляется на уксусную кислоту, триметиламин и левоглюкозан (VIII):

¹ J. Irvine и J. Oldham, l. c. 1749.

² J. Irvine и J. Oldham, Soc. 119, 1756 (1921).

³ P. Karrer и A. Smirnof, Helv. 4, 817 (1921).



Основываясь на сравнительно высоком выходе левоглюкозана из целлюлозы, Пикте и Саразин предположили, что целлюлоза содержит левоглюкозанные группы.¹ Это предположение не подтвердилось дальнейшими работами. Ср. также главу о вопросах строения целлюлозы.

Другие методы термического разложения

В присутствии воды. Мы здесь лишь вкратце упоминаем, что действие высоких температур на целлюлозу изучалось также и при других условиях. Бергиус² нагревал целлюлозу с водой под большим давлением. Эти опыты были поставлены главным образом с целью выяснения вопроса об образовании каменного угля. Описанное выше различие состава целлюлозного угля и каменного угля, выражающееся в несколько меньшем содержании в первом водорода, Бергиус объясняет частичным коксованием, вызываемым перегревом в результате выделения тепла при экзотермической реакции обугливания. Для устранения перегрева и получения возможно более точной картины процессов образования угля в условиях равномерной реакции, Бергиус добавил воду, так как вода быстро отводит тепло, освобождаясь при распаде целлюлозы, вследствие тесного перемешивания воды с разрушающимся материалом и ее большой теплоемкости. Благодаря этому уничтожается перегрев, ведущий к коксованию.

Так как для быстрого обугливания необходимы температуры, превышающие 300°, то в присутствии воды образуется большое давление (свыше 100 атм.). Состав полученного этим способом целлюлозного угля соответствует, по Бергиусу, при достаточной продолжительности реакции, составу природного жирного угля. Состав виден из таблицы 54 (опыты 1—3).

Для сравнения приводим следующие данные о составе природных углей:

ТАБЛИЦА 54

Состав целлюлозного угля по Бергиусу

Опыт	Целлюлоза	Темп. реакции	Продолжительность, в час.	Состав целлюлозного угля		
				% С	% Н	% О
1	Фильтр. бумага	250°	8	74,73	4,87	20,34
2	"	310°	64	83,49	5,36	10,85
3	"	340°	8	82,88	5,14	11,68
4	"	250°	8	69,1—	5,1—	—
5	"	300°	70	78,8	5,1	—
6	"	310°	21	83,3	6,0	—
7	"	340°	8	41,4—	5,7—	—
				—81,5	—5,8	

¹ Ср. также доклад Pictet во французском химическом Обществе 21/V 1920.

² F. Bergius, Z. Angw. 25, 1171 (1912); Z. El. Ch. 18, 660 (1912); Ch. Z. 37, 977, 1236 (1913); ср. также брошюру F. Bergius, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, Halle a. S. 1913.

Природный жир- ный уголь ¹		Тощий уголь ²		Газовый уголь ³		
% С	% Н	% С	% Н	% С	% Н	% О
75—90	4,5—5	90, 92	5,4; 5,4	82; 84	5; 5	13; 11

Результаты, полученные Бергиусом, были подробно проверены Тропшем и Филипповичем.³ При соблюдении условий реакции, по данным Бергиуса, эти исследователи нашли состав угледобных продуктов реакции, приведенный в таблице 54 (см. опыты 4—7). В общем можно сказать, на основании опытов Тропша и Филипповича, что реакция обугливания целлюлозы в присутствии воды протекает отнюдь не так просто, как можно предположить на основании данных Бергиуса. Мы не можем подробнее останавливаться на многочисленных опытах Тропша и Филипповича. Укажем лишь, что состав полученного ими угля зависит от степени смачивания целлюлозы водой (лучше всего во встряхиваемом автоклаве) и от материала самого автоклава, на что Бергиус не обращал внимания. Для оценки процесса обугливания важно также отметить, что вода очевидно участвует в реакции благодаря своему гидролизующему действию, при чем образуются растворимые⁴ в воде продукты, присутствие которых можно доказать в жидкости после окончания реакции. Эти продукты благодаря своему кислому характеру сильно разъедают стенки автоклава (железо) и дают растворы с высоким содержанием железа. Если целлюлоза была хорошо смочена водой во время реакции, то образовавшиеся нерастворимые в воде продукты разложения внешне не похожи на уголь и образуют рассыпчатую рыхлую массу. Только в тех местах, в которых процесс обугливания протекал вне воды, т. е. в водяном паре, можно наблюдать образование углистых (коксоподобных) продуктов, которые могут быть превращены в порошок.

Продукты эти возникли повидимому не из-за присутствия воды в смысле Бергиуса, а, вероятно, вследствие местной сухой перегонки.

Результаты довольно хорошо совпадают со старыми наблюдениями Гоппел-Зейлера,⁵ согласно которым при нагревании целлюлозы под водой образуются гуминовые вещества.

В общем можно сказать, что согласно Тропшу и Филипповичу не удается, пользуясь методом Бергиуса, разрушить целлюлозу до угля, аналогичного природным углям. Наоборот, авторы указывают, что процессы, приведшие к образованию природного угля, были совсем иного рода. При этом большую роль играли повидимому биологические процессы.

В присутствии бензола и др. Кроме воды было изучено также термическое разложение целлюлозы в присутствии бензола и толуола. Термическое разложение целлюлозы в бензоле было изучено Фишером и Шнейдером⁶ в связи с вопросом о составе бурого угля. При этом оказалось, что при нагревании в течение 35 часов до 250—260° при 45 атм. давления образуется до 12%—13% продуктов разложения, растворимых в бензоле. Кроме того, образуется вода и буро-черный углистый остаток, который не был изучен. Газообразные продукты разложения при этом практически не образуются. Растворимые в бензоле вещества не были ближе

¹ Цитировано по Bergius, Z. Angw. 25, 1173 (1912).

² Цитировано по P. Kukuk, Unsere Kohlen, B. Teubner, Leipzig 1913; ср. также F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bornträger, Berlin 1918, т. 2, стр. 4; дальнейшие указания на состав природных углей ср. Strache и R. Lant, Akad. Verl., Leipzig 1924.

³ Н. Tropsh и А. v. Philippovitsch у F. Fischer'a, Abh. Kohle, т. 7, 84 (1925).

⁴ Ср. исследования Tauss, Über Druckkochung von Zellulose mit Wasser, D. 273, 281 (1889); подробный реф. у Schwalbe, стр. 21/22; ср. также A. Scheurer, Bl. M. 58, 68 (1883) и стр. 100; ср. также G. Mulder, J. pr. (1) 63, 565 (1855).

⁵ F. Hoppe-Seyler, B. 4, 15 (1880); H. 13, 79 (1886).

⁶ F. Fischer и W. Schneider, F. Fischer'a Abh. Kohle, 3, 289 (1919).

изучены; они на 90% растворимы в щелочах. Таким образом разложение в бензоле совершенно другого рода, чем в воде или же при сухой перегонке под обыкновенным давлением. Подобные же результаты были изучены при нагревании в толуоле под давлением.¹

В присутствии водных растворов солей. Было проведено также термическое разложение целлюлозы в присутствии водных растворов солей, главным образом с точки зрения получаемых углеподобных продуктов разложения. И в этом случае руководящим стремлением было получить углеподобные продукты. Швальбе и Шепп² сделали наблюдение, что обугливание целлюлозы идет в присутствии водных растворов солей при значительно более низкой температуре, чем в присутствии воды или при сухой перегонке.

При 12-часовом нагревании древесной целлюлозы в бронзовом автоклаве до 180° в присутствии хлористого магния (были взяты технические щелока, получающиеся после выделения хлористого калия) начинается образование целлюлозного угля, который по внешнему виду и по другим свойствам, хотя и не идентичен с бурым углем, но все же довольно похож на него и занимает среднее положение между бурым и каменным углем. Швальбе и Шепп склоняются к мысли, что образованию целлюлозного угля предшествует гидролиз до глюкозы, и что уголь образуется вследствие дегидратации глюкозы. Частичный гидролитический распад магниевых солей может вызвать подобный гидролиз. Авторы видят подтверждение своих воззрений в том, что соли (вроде хлористого кальция), которые в водных растворах не так сильно гидролизуются, как магниевые соли, не вызывают обугливания при указанной температуре.

Учитывая возможную роль гидролиза при образовании угля, Швальбе и Шепп скомбинировали гидролитическое и термическое расщепление целлюлозы и сравнили углеподобные продукты, полученные при расщеплении древесины с природными углями, но мы в рамках настоящей книги не можем подробнее останавливаться на этом.

Кроме того, было изучено термическое расщепление целлюлозы в присутствии едкого натра³ и хлористого цинка.⁴ Все эти опыты не привели однако к результатам, заслуживающим особого внимания. Для понимания сущности целлюлозы они, повидимому, не имеют никакой цены.

Наконец, укажем еще на работу Уотермана и Перкина,⁵ которые превратили значительную часть целлюлозы в жидкие продукты гидрированием водородом в присутствии диспергирующего средства при 450°.

ж) Расщепление и сбраживание целлюлозы микроорганизмами и ферментами

Биологическое расщепление целлюлозы протекает совершенно иначе, чем реакции, описанные в предыдущей главе. Они различаются не только по применяемым методам, но и по протеканию реакции и частично по характеру получающихся продуктов и их значению.

Наибольшее внимание возбуждает процесс, который по своему объему и значению играет чрезвычайно важную роль в экономике природы, а именно процесс расщепления и уничтожения целлюлозы микроорганизмами, который непрерывно совершается в природе и в подлинном смысле этого слова не дает деревьям возможности расти до неба. Вокруг этого процесса группируются главнейшие работы из области биологического расщепления целлюлозы; в одних работах стремятся найти возбудителей расщепления (работы с микро-

¹ H. Tropsch и A. v. Philippovich у Fischer'a, Abh. Kohle, т. 7, стр. 91 (1925).

² C. G. Schwalbe и R. Schopp, B. 57, 319, 881 (1924); B. 58, 2500 (1925).

³ F. Fischer и H. Niggemann у F. Fischer'a, Abh. Kohle, т. I, стр. 176 (1917); F. Fischer и H. Schrader у Fischer'a Abh. Kohle, т. 5, стр. 106, 344 (1922); F. Fischer и H. Tropsch, B. 56, 2418 (1923).

⁴ F. Fischer и H. Niggemann, l. c. стр. 183.

⁵ H. J. Waterman и J. N. J. Perquin, Rec. 45, 638 (1927).

логически-бактериологическим и ферментативным содержанием) — и других занимаются получением и описанием продуктов реакции и исследуют важный вопрос о промежуточных продуктах, которые имеют очень большой интерес с точки зрения выяснения механизма расщепления и, возможно, будут полезны для разрешения вопросов строения (работы с химическим содержанием).

Таким образом бактериология и биология принимают участие в разъяснении этой важной главы о расщеплении целлюлозы и встречаются при этом с трудностями, которыми полна именно эта глава. Вопрос о культивировании чистых культур грибов и бактерий, расщепляющих целлюлозу, не разрешен и до сих пор, несмотря на большие усилия; поэтому необходимо критически относиться к полученным результатам. С другой стороны, ферментативное расщепление целлюлозы еще слишком мало изучено и не может привести к законченному представлению о механизме расщепления. Во всяком случае некоторые выводы, сделанные на основании ферментативного расщепления целлюлозы, оказались впоследствии неправильными.

Расщепителями целлюлозы являются как бактерии, так и грибки. Получить их весьма легко. Бактерии встречаются повсюду, где в природе разлагается целлюлоза, напр., в старых гниющих листьях, дереве и других гниющих растительных материалах, содержащих целлюлозу,¹ кроме того в гумусе, в пахотной почве,² в гнили канав и в стоячих водах. Они находятся также в навозе,³ в навозной жиже из стойл, в пищеварительном канале⁴ почти всех живых организмов, способных переваривать целлюлозу.

Грибки, расщепляющие целлюлозу, также встречаются повсюду, главным образом там, где в природе целлюлоза подвергается гниению (земля,⁵ гумус,⁶). Споры грибов держатся в воздухе и могут поэтому размножаться на всякой подходящей питательной среде.

Насколько легко получить вообще смешанные культуры подобных микроорганизмов, расщепляющих целлюлозу, настолько же трудно изолировать чистые культуры отдельных видов этих грибов; природные смеси различных видов очень сложны и условия их жизни слишком близки друг к другу; их способность приспособляться слишком велика и разведение чистых видов удается поэтому не легко. Но подобное разделение различных видов необходимо для изучения вызываемых ими расщеплений целлюлозы.

а) Бактерии⁷

Расщепители целлюлозы разделяются, в зависимости от условий их жизни⁸ на аэробные и анаэробные целлюлозные бактерии.

Из них в природе значительно большее значение имеют очевидно анаэробные бактерии. Далее целлюлозные бактерии отличаются по оптимальной для их жизненных процессов температуре. Так, напр., различают бактерии, живущие и действующие лучше при более высоких температурах (55° и выше, термофильные бактерии) от бактерий, предпочитающих более низкие температуры и погибающих при более высокой температуре. Среди термофильных бактерий встречаются анаэробные и аэробные.

¹ E. Mitscherlich, A. 75, 305 (1850); E. Reinke и Berthold, Zersetzung der Kartoffeln durch Pilze (1881); C. Wehmer, Bot. 16, 172 (1898); Ztbl. Bakter. Parasitenk. II, стр. 4, 694 (1898).

² F. Hoppe-Seyler, B. 16, 122 (1883); H. 10, 201, 401 (1886); 11, 257 (1887).

³ P. P. Déhérain, C. r. 98, 377 (1884); A. Hébert, C. r. 110, 969 (1890); 115, 1321 (1892).

⁴ H. Tappeiner, B. 14, 2375 (1881); 15, 999 (1882); 16, 1734 (1883); H. 6, 432 (1882); Ztschr. Biol. 24, 105 (1887); A. Scheunert, H. 48, 9 (1906); H. v. Hoesslin и E. J. Lesser, Ztschr. Biol. 5, 47 (1910).

⁵ G. v. Herson мл., Ztbl. Bakter. Parasitenk. II, Abh. 11, 689 (1904); W. Ellenberger, H. 96, 236 (1915); G. Haberlandt и N. Zuntz, S. Pr. 1915, стр. 686; G. Haberlandt, Beiträge zur allg. Botanik, I, 501 (1918); H. Otto, там же I, 190 (1918); M. Rubner, Archiv Anat. u. Physiol., Physiol. Abtlg. 1918, 135; Y. Khouvine, Ann. Inst. Pasteur 37, 711 (1923); F. Houscamp, Cell. 8, 81 (1927).

⁶ D. Carbone, Biochem. Ztbl. 11, 438 (1911); 12, 821 (1912); M. S. Winogradsky, C. r. 184, 691 (1926); S. A. Waksman, Cell. 8, 97 (1927); N. 15 (1927); S. A. Waksman, Principles of Soil Microbiology, The Williams и Wilkins Company, Baltimore 1927.

⁷ Cp. W. Benecke, Bau u. Leben der Bakterien, Leipzig-Berlin 1917.

Различие условий произрастания дает возможность разделять различные виды и культивировать их по возможности отдельно.

Анаэробные бактерии

Первые попытки разделения, давшие также возможность различать разнообразные процессы расщепления, были произведены еще Омелянским¹ в его основных работах о культурах анаэробных бактерий. Гоппе-Зейлер² доказал, что биологическое разрушение целлюлозы является процессом брожения с выделением углекислоты и метана; ван-Тигем³ объяснил это брожение действием бактерий. Омелянский, наконец, установил, что в брожении целлюлозы участвуют бактерии различных видов, вызывающие в целлюлозе различные процессы брожения. Разделив бактерии при помощи специального культивирования, Омелянский сумел отграничить друг от друга два процесса брожения, которые происходят под влиянием различных бактерий. Один из процессов брожения характеризуется образованием метана; он был назван метановым брожением, а вызывающие его бактерии — бактериями метанового брожения. При втором процессе метан не образуется, вместо него характерным продуктом расщепления является водород. Этот процесс был назван водородным брожением, а вызывающие его бактерии — бактериями водородного брожения.

Бактерии, вызывающие метановое брожение, были получены из речного ила (Нева) при помощи прививки взмученной в воде целлюлозы в присутствии соединений, содержащих аммиачный азот (продукты расщепления белков) в анаэробных условиях при 30°, в результате многократной пересадки культур.⁴ При этих условиях задерживается рост бактерий, вызывающих водородное брожение.

При чистом метановом брожении образуется по Омелянскому около 43% углекислоты, 6% метана и 50% жирных кислот. Среди жирных кислот преобладает масляная кислота. Было также доказано образование муравьиной, уксусной и пропионовой кислот (образующиеся при брожении кислоты должны быть, конечно, нейтрализованы добавкой извести).

Чтобы обогатить культуру бактерий водородного брожения, пользуются, согласно Омелянскому, их большей устойчивостью при нагревании по сравнению с бактериями метанового брожения. Для обогащения прививочный материал (опять речная или канавная тина) нагревается короткое время (10 минут) до 80°; эта операция повторяется перед пересадкой культур несколько раз (рост бактерий и здесь происходит также в анаэробных условиях). Этим способом удается получить культуру бактерий, с которой почти не наблюдается метанового брожения.

По Омелянскому при водородном брожении образуются 4% водорода, 21% углекислоты и большое количество (67%) жирных кислот: муравьиной, уксусной, масляной, валериановой.

¹ W. Omelianski, С. г. 121, 653 (1895); 125, 970, 1131 (1897); Ztbl. Bakter. Parasitenk. II, 8, 193 (1902); 11, 370, 703 (1903); 15, 673 (1906); 36, 339 (1912); ср. также F. Lafar, Handb. d. techn. Mykologie, т. 3, стр. 245, Jena 1904/1906.

² F. Hoppe-Seyler, В. 16, 122 (1883); Н. 10, 201, 401 (1886); 11, 257 (1887); ср. так же В. Popoff, Pflügers Arch. Physiol. 10, 113 (1875).

³ Ph. v. Tieghem, С. г. 89, 5 (1879).

⁴ Повторной пересадкой культур достигается постепенное обогащение бактериями того вида, который лучше всего соответствует данным условиям роста. Поступают следующим образом: прививают природную культуру бактерий подходящему питательному раствору, в данном случае раствору, содержащему взмученную целлюлозу и аммиачно-азотные соединения. Полученная свежая культура вновь прививается свежей питательной среде; ей дают прорасти и вновь прививают свежей питательной среде и так далее до тех пор, пока не получится возможно более чистая искомая культура, для которой наиболее подходящи данные условия роста. Ср. E. Küster, Anleitung zur Kultur d. Mikroorganismen, Leipzig-Berl. 3 изд. (1921).

Замечательно, что оба процесса брожения протекают очень медленно. Проходит несколько недель, даже несколько месяцев до полного растворения 5—10 г фильтровальной бумаги, взмученной в 1 л питательной жидкости.¹

Значение обоих видов брожения в природе огромно. Они входят в одну из больших групп процессов, ведущих к разрушению растительных отбросов, содержащих целлюлозу, и заметны повсюду, особенно ярко при образовании болотного газа. По всей вероятности те же, или весьма сходные виды брожения играют большую роль в пищеварительных органах животных, переваривающих целлюлозу в первую очередь жвачных. В организме млекопитающих, однако, еще не были найдены ферменты, расщепляющие целлюлозу.² Согласно подробным исследованиям Элленбергера и его учеников, надо предположить, что целлюлоза разрушается бактериями, живущими в пищеварительных органах животных; целлюлоза превращается при этом в вещества, способные перевариваться животным организмом.

Были сделаны попытки³ получить эти бактерии в виде чистых культур. Но оказалось, что по мере получения более чистых отдельных культур все больше терялась способность разрушения целлюлозы; поэтому можно предположить, что для расщепления целлюлозы в пищеварительных органах необходимо присутствие смешанных культур. Более счастливым оказался недавно Кувин,⁴ выделивший из человеческих кишок бактерию (*Bacillus cellulosaе dissolvens*), расщепляющую целлюлозу в углекислоту, водород, спирт, уксусную кислоту и масляную кислоту. Открытое им целлюлозное брожение напоминает описанное выше водородное брожение культур Омелянского. Наоборот, брожение протекающее в рубце быка является чистым метановым брожением, и в этом случае присутствие водорода не могло быть доказано.⁵

Аэробные бактерии

Вопрос о том, могут ли сбраживать целлюлозу также и аэробные бактерии, особенно трудно разрешим. Для этой цели пригодны только действительно чистые культуры. Если же нет гарантии чистоты, то всегда существует возможность, что бактерии, сбраживающие целлюлозу, все же являются анаэробными и защищаются от действия кислорода сопутствующими бактериями.⁶ Так как абсолютно чистые культуры целлюлозного брожения могут быть получены лишь с чрезвычайным трудом, и, возможно, вообще еще не были получены,⁷ то вопрос об аэробных бактериях целлюлозного брожения нуждается еще в дополнительной проработке.

Ван Итерсон младший размножил бактерии из канавной тины, садовой земли и морской воды на слабо щелочной проветриваемой питательной среде и получил культуры, которые превращали целлюлозу без видимого выделения газа в желтую или красную слизистую массу и затем ее растворяли. При этом поглощение кислорода может быть столь велико, что становится возможным рост также и анаэробных бактерий с образованием метана и водорода. Но до сих пор еще ничего неизвестно о продуктах реакции аэробного процесса.

¹ Pringsheim, Pol., стр. 80. По Омелянскому, растворение 5 г целлюлозы продолжалось один раз 4 месяца, другой раз—13 месяцев!

² Ср. A. Scheunert, H. 48, 11 (1906); W. Ellenberger, H. 96, 239 (1916).

³ A. Hopffe, Ztbl. Bakter., Parasitenk., I ч., 83, 374, 531 (1919); С 1919, III, 830.

⁴ Khouvine, Ann. Inst. Pasteur 37, 711 (1924), С. 1923, III, 1421.

⁵ A. E. Boycott и G. C. C. Damant, Journ. Phys. 36, 283 (1909); J. Markoff, Hic. 57, 1 (1913); ср. W. Klein, Bio. 72, 169 (1916); 117, 67 (1921); A. Krogh и H. O. Schmitt-Jensen, Compl. rend. Soc. Biol. 84, 146 (1921); Biochemical Journ. 14, 686 (1920).

⁶ Ср. Венцеске-Jost, Pflanzenphysiologie, Jena 1924, т. I, стр. 376.

⁷ Чистота культур Омелянского также подвергается сомнению.

⁸ G. v. Iterson мл., Ztbl. Bakter., Parasitenk., II ч. 11, 689 (1904).

Денитрифицирующие бактерии

Ван Итерсон младший открыл бактерии, разрушающие целлюлозу в присутствии нитратного азота, при чем используется кислород азотной кислоты. В противоположность бактериям метанового и водородного брожения, отнимающим, очевидно, кислород, необходимый для их дыхания от самой целлюлозы, что ясно видно при сравнении целлюлозы с бедными кислородом продуктами реакции (метан, водород, жирные кислоты)—в данном случае вместо метана и водорода образуются, наряду с азотом, только углекислота и вода. Образуются ли при этом жирные кислоты, еще не было изучено.

Этот вид расщепления целлюлозы играет большую роль в почве.¹ Он вреден с точки зрения снабжения почвы азотом, так как отнимает от почвы нитратный азот, влияющий особенно благоприятно на рост растений.

Как показал А. Кох² влиянию бактерий денитрифицирующего сбраживания целлюлозы противодействуют культуры бактерий из навозной жижи. Какова причина этого обоюдного задерживающего влияния—в настоящее время еще трудно выяснить. Во всяком случае это важное открытие показывает, как необходимо унавоживание почвы.

Термофильные бактерии

Действие термофильных бактерий, разрушающих целлюлозу, во многом отличается от действия вышеописанных бактерий, сбраживающих целлюлозу. Прежде всего, термофильные бактерии разрушают целлюлозу значительно быстрее. Согласно опытным данным Макфедайна и Блоксоля³ культуры из коровьего или лошадиного навоза, развивающиеся при 55—60°, разрушают целлюлозу примерно в 7 раз скорее, чем культуры Омелянского. Этот процесс протекает также анаэробно.

По Прингсхейму⁴ действие термофильных бактерий отличается тем, что среди образовавшихся жирных кислот отсутствует масляная кислота. Несмотря на большой выход жирных кислот (45%), муравьиная кислота содержится лишь в небольшом количестве, главную же массу составляет уксусная кислота. Кроме этих продуктов Прингсхейм и в соответствии с ним также Крулик⁵ нашли лишь углекислоту и водород; таким образом данное брожение целлюлозы является типичным водородным.

Лангуел и Ллойд Хинд⁶ исследовали термофильное анаэробное брожение целлюлозы при помощи культуры из лошадиного навоза при 60—65°, при котором образуются спирт, уксусная и молочная кислоты, а также водород и метан. В этом случае также отсутствует масляная кислота.⁷

β) Значение бактерий, разрушающих целлюлозу, для снабжения почвы азотом

Мы уже видели, что целлюлозные бактерии могут быть весьма вредны в смысле уменьшения запаса азота в почве, но с другой стороны некоторые виды их могут оказаться полезными в этом отношении. В данном

¹ Н. Pringsheim, Ztrbl. Bakter., Parasitenk., II ч., 23, 300 (1909); 26, 221 (1910); ср. Н. Pringsheim, Die Polysaccharide, J. Springer, Berlin (1923), стр. 86.

² А. Koch, F. Litzendorff, F. Krull и А. Albes, Journ. Landwirtschaft. 55, 355 (1907); С. 1908, I, 480.

³ А. Macfadyen и Blaxall, Transactions of the Jenner Inst. of Prevent. Medic. [2] 1820 (1899); рф. А. Kroulik, Ztrbl. Bakter. Parasitenk., II ч., 36, 339 (1913).

⁴ Н. Pringsheim, Н. 78, 288 (1912); Ztrbl. Bakter. Parasitenk., II ч., 35, 308 (1912); 38, 513 (1913).

⁵ А. Kroulik, Ztrbl. Bakter. Parasitenk., II ч., 36, 339 (1913).

⁶ Н. Langwell и Н. Lloyd Hind, Wochenschrift f. Brauerei 40, 123 (1923); С. 1923 IV, 250; ср. также Windisch, Wochenschrift f. Brauerei 40, 139 (1923); С. 1923. IV, 466.

⁷ В новом патенте (сбраживание целлюлозы термофильными бактериями, англ. пат. 248 795 (1924), Лангуел называет среди продуктов реакции также масляную кислоту; температура брожения равнялась от 60° до 70°.

случае речь идет не о деятельности какого-либо отдельного вида бактерий, как это имело место для денитрифицирующих бактерий, а о симбиотической работе типичных бактерий, сбраживающих целлюлозу, с такими бактериями, которые химически связывают азот воздуха, т. е. способны использовать азот непосредственно для построения вещества своего организма (образование белков).

Как уже давно известно, бактерии, связывающие азот, нуждаются в присутствии углеводов, которые в процессе дыхания превращаются в углекислоту, с выделением энергии, необходимой для синтетических процессов. Кроме легко растворимых углеводов, вносимых в питательную среду при культивировании этих бактерий (напр. глюкозы, тростникового сахара, маннита и крахмала), в качестве источника энергии для них могут служить также те углеводистые вещества, которые образуются косвенным путем, в результате жизнедеятельности других организмов, напр. в результате жизнедеятельности водорослей (Хельригель, Рейнке и др.). С агрокультурно-химической точки зрения подобная деятельность выражается в увеличении содержания азота соответствующей почвы, при внесении в нее углеводов или же водорослей.

Для обсуждаемого нами вопроса особое значение имеет то обстоятельство, что в качестве материала, богатого запасом энергии, азотные бактерии могут использовать также продукты, получающиеся в результате деятельности бактерий, расщепляющих целлюлозу. Прингсхейм¹ провел интересный опыт одновременной прививки бактерий, связывающих азот, и бактерий, вызывающих метановое и водородное брожение целлюлозы, питательному раствору, не содержащему азота, в котором была взмучена целлюлоза. Прингсхейм предполагает, что связывающие азот бактерии ассимилируют сахаристые вещества (глюкозу, целлобиозу), образующиеся в качестве промежуточных продуктов при расщеплении целлюлозы, связывая их раньше, чем они подвергнутся разрушению со стороны целлюлозных бактерий. Одновременно с этим бактерии, связывающие азот, по видимому отдают ассимилированный азот в виде какой-то неизвестной формы аммиачного азота (продукты распада белков), который поглощается бактериями, сбраживающими целлюлозу, как необходимое для них питательное вещество.

При сравнении степени распада целлюлозы во время описанного здесь обоюдного обмена веществ со степенью распада ее при действии одних целлюлозных бактерий в присутствии достаточного количества питательного аммиачного азота, Прингсхейм² установил, что первый процесс протекает значительно энергичнее. В то время как по Омелянскому при нормальном целлюлозном брожении образуется около 50% жирных кислот, Прингсхейм указывает, что при комбинировании деятельности бактерий, разрушающих целлюлозу и связывающих азот бактерий, образуется лишь несколько десятых процента жирных кислот. При симбиотическом процессе целлюлоза прекрасно используется с энергетической точки зрения.

Описанный здесь симбиотический обмен веществ является с точки зрения снабжения почвы азотом противоположностью действия денитрифицирующих бактерий; оба вида бактерий имеют огромное значение в экономике природы и в практике сельского хозяйства. Одной из важнейших задач рационального удобрения почвы является ограничение вредной денитрификации. Опыт сельскохозяйственной практики полностью совпадает с разъяснением вышеописанных процессов; подробности можно найти в специальной литературе.³

¹ H. Pringsheim, Ztbl. Bakter. Parasitenk., II ч., 23, 300 (1909); 26, 221 (1910); Pringsheim, Pol. стр. 86.

² H. Pringsheim, Mittlg. d. Deutsch. Landw. Ges. 1913, 26, 43.

³ F. Lafar, Handb. d. techn. Mykol., Jena 1904/1906., т. 3; F. Löhnis, Handb. d. landw. Bakter., Berl. 1910; A. Kochs, Jahresberichte über die Lehre v. Gärungsorganismen u. Enzymen, Leipzig, 1890; S. A. Waksman и H. Heukelekian, 4. International Soil Science Conference, 3. Committee Rom 1926; S. A. Waksman и C. E. Skinner, Journ. of Bakt. 12, 57 (1926); H. Heukelekian и S. A. Waksman, J. Biol. Ch. 66, 323 (1925).

γ) Расщепляющие грибы

Наряду с бактериями расщепляющие грибы также участвуют в процессе естественного распада целлюлозы, хотя деятельность грибов, особенно в почве, уступает значительно скорее работающим бактериям.

Уже давно ботаники обратили внимание на растворяющее действие грибов на целлюлозу. Так, напр., способность высших паразитических грибов растворять клеточные стенки давно уже была объяснена процессом разрушения целлюлозы особыми грибными ферментами¹ (ср. стр. 366); действие грибов, разрушающих дерево, тоже навряд ли может быть объяснено иначе, чем их способностью растворять целлюлозу.² Но лишь впоследствии оказалось возможным более точно объяснить это свойство многих грибов.

Ван Итерсон³ разводил культуры на фильтровальной бумаге, пропитанной одноосновным фосфатом калия и наблюдал не менее 35 различных видов грибов, разрушающих целлюлозу. Он показал, что при разложении целлюлозы в почве в первую очередь участвуют плесневые грибы. При действии их целлюлоза разрушается медленно и постепенно, при чем часто возникают интенсивно окрашенные пигменты, которые, по мнению ван Итерсона, возможно близки к гуминовым веществам.

Прингсхейм в своей книге о полисахаридах⁴ обращает внимание на различные виды грибов, полученных при разведении грибных культур по ван-Итерсону. Эти грибы морфологически подобны древесному грибу (различные виды *Merulius* и *Polyporus*). При благоприятных условиях роста на бумаге они в течение нескольких недель полностью уничтожают ее.

По Элленбергеру и Холффе⁵ расщепляющие грибы участвуют также при переваривании целлюлозы в рубце рогатого скота. Один из выделенных грибов, растущий аэробно (*Aspergillus cellulosa*) быстро разрушает целлюлозу при 36—44°.

Продукты реакции, получающиеся при расщеплении целлюлозы грибами, до сих пор еще не изучены подробно.

δ) Процессы, происходящие при расщеплении целлюлозы микроорганизмами. Действие ферментов и промежуточные продукты⁶

Для полного выяснения процессов, происходящих при расщеплении целлюлозы микроорганизмами, не достаточно еще знания полученных конечных продуктов реакции. Для этой цели необходимо изучить промежуточные продукты.

Конечные продукты в лучшем случае выясняют некоторые энергетические соотношения. Так, напр., образование большого количества высших жирных

¹ A. de Bary, *Botan. Ztg.* 44, 419 (1886); M. Ward, *Ann. of botan.* 2, 317 (1888); F. Newcombe, *Ann. of botan.* 13, 49 (1899); *Botan. Ztbl.* 73, 105 (1898); C. Wehmer, *Ztbl. Bakter. Parasitenk.* ч. II, 2, 140 (1896); M. Miyoshi, *J. Bot.* 28, 227 (1885); J. Grüss, *Festschrift f. Schwendener, Beiträge z. Enzymologie*, Berl. 1899, стр. 191; K. Saito, *Ztbl. Bakter. Parasitenk.* ч. II 18, 30 (1907); Kean, *Botanical Gazette*, 15, 173 (1890); H. C. Schellenberg, *Flora* 98, 257 (1908); *A. Sc.* 20, 574 (1905); J. R. Weir, *Flora* 103, 263 (1911).

² R. Hartig, *Die Zersetzungserscheinungen des Holzes*, Berl. 1878; *Der echte Hausschwamm*, Berl. 1885; *Lehrbuch d. Baumkrankheiten*, 2 изд., 1899, стр. 161; Tubeuf, *Biologie der holzbewohnenden Pilze* у F. Lafar'a, *Handb. d. techn. Mykologie* 3, стр. 286; J. Tusson, *Zersetzung u. Konservierung d. Rotbuchenholzes*, Berl. 1905. R. Falck, *Hausschwammforschungen* I, 53 (1907); C. G. Schwalbe u. A. of Ekenstam, *Cell.* 8, 13 (1927); R. Falck u. W. Haag, *B.* 60, 225 (1927); R. Falck, *Bot.* 44, 652 (1926).

³ G. v. Iterson младш., *Ztbl. Bakter. Parasitenk.* ч. II, 11, 689 (1904); ср. В. Мажмоне, *Arch. Farmacol. Sperim.* 8, 221 (1909); S. Susuki, *Bull. Coll. Agric. Tokyo* 7, 95 (1906).

⁴ Pringsheim, *Pol.* стр. 77.

⁵ A. Hopffe, *Ztbl. Bakter. Parasitenk.* I 83, 531 (1919); W. Ellenberger, *H.* 96, 244 (1915/1916).

⁶ A. Thaysen u. H. Bunker, *The Microbiology of Cellulose, Hemicelluloses, Pectin and Gumes*, Humphrey Milford, London 1927.

кислот (масляная кислота) и углекислоты во время роста анаэробных бактерий показывает, что целлюлоза не только является источником энергии в процессе дыхания (образование углекислоты), но и материалом, который дает с поглощением энергии необходимый для дыхания кислород. В результате отщепления кислорода от целлюлозы образуются продукты более богатые энергией, напр.: высшие жирные кислоты, метан, водород. Согласно нашему уровню знаний о промежуточном обмене веществ, мы должны предположить, что оба процесса теснейшим образом химически связаны друг с другом, и что во время их протекания выделяется та энергия, которая необходима для роста бактерий (ассимиляция).

Может быть следует еще указать на то, что количество образовавшегося метана и водорода чрезвычайно мало, по сравнению с количеством образовавшихся жирных кислот. Таким образом кислоты являются теми осколками разрушенной целлюлозы, которые дали кислород, необходимый для процессов дыхания. Возможно, что метан, образовавшийся во время метанового брожения, появляется в результате побочного воздействия бактерий на возникшие жирные кислоты. Известно,¹ что высшие гомологи уксусной кислоты, вплоть до каприновой кислоты, расщепляются бактериями с образованием метана и углекислоты, при условии, что они содержат четное число углеродных атомов.

Для выделения промежуточных продуктов во время этих процессов расщепления имеет особое значение то, что способ воздействия расщепителей целлюлозы основан на деятельности энзим. Это важное открытие было впервые сделано в отношении расщепляющих грибов. Конштамм² нашел, что отпрессованный по способу Бухнера сок домового грибка (*Merulius lacrymans*) так же действует на клеточные стенки, как и живой грибок по наблюдениям Хартига.³ Почти в то же время Вент⁴ указал, что можно получить из *Monilia sitophila* экстракт, действующий на целлюлозу.

Здесь следует упомянуть, что еще значительно раньше объясняли растворяющее действие грибов на клеточные стенки присутствием энзим, что было подтверждено даже опытным путем.⁵ Но эти опыты теряют свою ценность из-за отсутствия точного описания химических свойств взятого материала клеточных стенок, с которым реагировали экстракты энзим. Во многих случаях наблюдаемое действие несомненно относится в большей мере к сопутствующим углеводам и пектиновым веществам⁶ клеточной стенки, чем к целлюлозе остова, т. е. главным образом, к так называемым, „гемицеллюлозам“ (ср. стр. 22). Поэтому мы можем принять во внимание лишь те опыты, относительно которых мы убеждены, что реакция действительно проводилась между выделенными экстрактами энзим и целлюлозой остова.

Позднее ван-Итерсону⁷ удалось выделить расщепляющую целлюлозу энзиму из различных грибных культур; Элленбергер⁸ выделил энзиму, расщепляющую целлюлозу, из плесневого грибка (*Aspergillus cellulosa*), найденного Хопффе в первом желудке жвачных животных.

¹ N. L. Söhnngen, Diss. Delft. 1906; цитировано по Чапек, т. I, стр. 372.

² Ph. Kohnstamm, Beihefte zum Botan. Ztbl. 10, 90 (1901); ср. также диссерт. Erlangen (1900).

³ Литературу ср. стр. 365, прим. 2.

⁴ F. A. F. C. Went, J. Bot. 36, 611 (1901).

⁵ A. de Vary, Bot. Ztschr. 1886, 415, реф. С. Oppenheimer, Die Fermente, 5 изд. 1926, т. II, стр. 752; M. Ward, Ann. of Botan. 2, 317 (1888); 12, 565 (1898); Кеан, Botanikal Gasette, 15, 170 (1890); M. Miyoshi, J. Bot. 28, 227 (1885); F. Newcombe, Ann. of Botan. 13, 49 (1899); Botan. Ztbl. 73, 105 (1898); C. Wehmer, Ztbl. Bakter. Parasitenk. II отд. 2, 140 (1896); J. Grüss, Bot. 20, 214 (1902).

⁶ Об энзиматическом расщеплении пектиновых веществ см. литературу у Чапеха, стр. 372/373.

⁷ G. van Iterson младш., Ztbl. Bakter., Parasitenk, II отд., 11, 689 (1904).

⁸ W. Ellenberger, H. 96, 250 (1915/1916).

Ван-Сенус¹ выделил препараты энзим бактериального брожения и наблюдал расщепляющее действие их на клеточные стенки листочков проросших бобовых семян. Расщепляется ли при этом настоящая целлюлоза, трудно решить, так как листья ростков содержат много других углеводов (запасных углеводов).

Прингсхейм² подробно исследовал тот же вопрос в отношении культур бактерий Омелянского и денитрифицирующих бактерий, расщепляющих целлюлозу и, наконец, для различных термофильных бактерий; он сумел доказать действие энзим, хотя и непрямым путем, но ему не удалось получить действующие экстракты энзим из бактериальных культур.

Возможность изолирования промежуточных продуктов расщепления тесно связана с полученными результатами. Можно предположить, что брожению предшествует образование из целлюлозы сахаристых веществ. Эта возможность уже давно учитывалась при попытках объяснения таких расщеплений целлюлозы.³ Но лишь значительно позднее, впервые для грибов, было доказано, что в качестве промежуточного продукта действительно образуется глюкоза, которая может считаться промежуточной ступенью в процессе превращения целлюлозы, предшествующей брожению.

Ван Итерсон показал, что после умерщвления толуолом грибов, размножавшихся на бумаге в питательном растворе, образуются вещества, восстанавливающие фелингову жидкость, если после толуоловой обработки поддерживать еще некоторое время температуру, подходящую для роста живых грибов. Во время жизнедеятельности грибов это явление не наблюдается. При этом ван Итерсон пользовался плесневыми грибами, расщепляющими целлюлозу и принадлежащими к типу настоящих разрушителей дерева, которые разводятся на желатине в виде чистой культуры. Из питательного раствора удалось выделить глюкозу в виде ее фенилозона.

Это наблюдение можно объяснить тем, что после умерщвления грибка энзима, расщепляющая целлюлозу до глюкозы, остается действующей, а глюкоза сохраняется от сбраживания, вследствие прекращения жизнедеятельности грибка.

Этот опыт показывает, что глюкоза является промежуточным продуктом реакции во время сбраживания целлюлозы, что может быть подтверждено еще тем, что грибки сбраживают глюкозу аналогично целлюлозе. Согласно этим опытам, расщепление протекает в две фазы: сначала происходит гидролиз целлюлозы до глюкозы под влиянием энзим, затем глюкоза превращается в конечные продукты (собственно брожение).

Прингсхейм⁴ изучал также культуры бактерий. Пользуясь примененным ван Итерсоном методом прекращения жизнедеятельности грибных культур при помощи антисептиков, Прингсхейм остановил прибавкою иодоформа бактериальное брожение, идущее нормально с большим выделением газа. При этом он смог доказать через 24—48 часов присутствие образовавшихся восстановительных продуктов расщепления. Особенно подходящими для подобных опытов оказались термофильные бактерии, в виду большой скорости их роста.

В питательном растворе было доказано присутствие, наряду с глюкозой, также и целлобиозы, идентифицированной в виде озона.

Далее Прингсхейм изучил вопрос, появляется ли при энзиматическом расщеплении целлобиоза раньше глюкозы. Он сделал это предположение вероятным, фракционируя действие энзим. Как уже было указано, он прекращал брожение и жизнедеятельность термофильных бактерий при помощи иодоформа; если жидкость выдерживалась затем для выявления деятельности

¹ A. H. van Senus. Kochs Jahresber. über die Lehre von Gährungsorganismen und Enzymen, 1890, стр. 136.

² H. Pringsheim, H. 78, 266 (1912).

³ F. Hoppe-Seyler, H. 10, 401 (1886).

⁴ H. Pringsheim, H. 78, 266 (1912).

энзим не при температуре брожения (55°), а при 67° , то в питательной жидкости можно было обнаружить целлобиозу, но не глюкозу. Прингсхейм объясняет это тем, что при 67° разрушается энзима, расщепляющая первоначально образующуюся целлобиозу до глюкозы (целлобиаза); таким образом при этой температуре действует только одна, устойчивая при этой температуре энзима, расщепляющая целлюлозу до целлобиозы (целлюлаза).

Эти опыты показывают, что расщепление целлюлозы бактериями может быть объяснено действием нескольких энзим, к которым надо присоединить еще энзимы самого брожения, о чем будет еще сказано в дальнейшем. Прингсхейм делает еще вывод относительно самой целлюлозы, что она может гидролизироваться до целлобиозы без образования глюкозы. Поэтому по его мнению „вся молекула целлюлозы состоит из комплексов целлобиозы“ (ср. также главу о вопросах строения, стр. 396 и след.).

Вытекающее из этих работ заключение о решающей роли энзим при воздействии микроорганизмов на целлюлозу, нашло еще дальнейшее подтверждение благодаря открытию расщепляющих целлюлозу энзим в жидкостях из животного организма. Бидерманн¹ указал на способность сока панкреатических желез улиток и ракообразных расщеплять целлюлозу. После этого Биерри и Джияйя² обратили внимание на сок панкреатических желез виноградной улитки, установили его сильное действие на различные составные части клеточных стенок и доказали образование глюкозы. Бильяр³ обнаружил такую же способность у кишечного сока относительно фильтровальной бумаги и также доказал образование глюкозы. Сейлер⁴ сделал особенно интересное наблюдение, что хлопковая целлюлоза лишь тогда подвергается воздействию кишечного сока улиток, когда она предварительно обработана едким кали и хлористым цинком или же осаждена из аммиачного раствора. Сейлер также обнаружил глюкозу в продуктах реакции.

В новейшее время эти опыты были подтверждены и развиты дальше Каррером.⁵ При этом оказалось, что природный хлопок также расщепляется кишечным соком улиток, но значительно медленнее, чем осажденная из раствора целлюлоза, при чем наблюдение Сейлера оказалось правильным для всех видов осажденной им, предварительно обработанной, целлюлозы (медно-аммиачная целлюлоза, вязкая целлюлоза, целлюлоза из раствора хлористого цинка или роданистого кальция (ср. стр. 228), целлюлоза регенерированная из тринитроцеллюлозы, из триацетилцеллюлозы, целлюлоза А (ср. стр. 259). Свежие диализированные растворы энзим так сильно действуют на осажденную целлюлозу, что удается без труда полностью гидролизовать эти препараты до глюкозы, хотя и с различной скоростью. Природная же целлюлоза в виде фильтровальной бумаги превращается в наиболее благоприятном случае (высокая концентрация энзимы), всего на 30% в глюкозу. В таблице 55 приведены некоторые количественные данные о ферментативном расщеплении различных препаратов целлюлозы.

Испытуемые растворы имели следующий состав:

0,1000 г препарата целлюлозы, высушенного в вакууме над фосфорным ангидридом.

2 см³ фосфатного буферного раствора (РН = 5,28).

10 см³ раствора энзимы, полученной из одной улитки, в толуоле.

¹ W. Biedermann и P. Moritz, Pflügers Arch. Physiol. 73, 219 (1898); ср. E. Stahl, Pflanzen und Schnecken, Jenaische Ztschr. f. Naturw. u. Med. т. 22, 15 (1888); W. Biedermann, Aufnahme, Verarbeitung und Assimilation der Nahrung в книге Winterstein. Handb. d. vergl. Physiologie, т. II, 1-ая половина, стр. 183, 971, Jena 1911.

² H. Bierry и J. Gajja, Bio. 40, 370 (1911); Compt. rend. Soc. Biologie 77, 2 (1914).

³ G. Billard, Compt. rend. Soc. Biologie 76, 566 (1914).

⁴ G. Seillère, Compt. rend. Soc. Biologie 61, 205 (1906); 63, 515 (1907); 68, 107, 989 (1910).

⁵ P. Karrer, Z. Angw. 37, 1003 (1924); P. Karrer и H. Illing, Koll. Z. 36 (дополн. том), 91 (1925); ср. также P. Karrer, стр. 212 и след. P. Karrer и P. Schubert, Helv. 9, 893 (1926).

ТАБЛИЦА 55

Сравнение различных целлюлозных препаратов в отношении степени их расщепления целлюлазой улиток по Карреру и Шуберту

	Расщепление в %	
	I	II
1. Фильтровальная бумага	7,1	7,0
2. Хлопок (обезжирен.)	2,1	1,8
3. Хлопок (обезжирен и мерсеризован щелочью)	10,2	10,5
4. Целлюлоза, регенерированная из тринитрата ¹	7,8	7,9
5. Целлюлоза, регенерированная из медноаммиачного раствора	18,3	21,5
6. Вискоза ² , созревшая 5 дней, ³ высушенная в сушильном шкафу	22,0	—
7. Вискоза, созревшая 1 день, обезвоженная спиртом и эфиром	41,6	40,2
8. Вискоза, созревшая 5 дней, обезвоженная спиртом и эфиром	26,6	27,5
9. Вискоза, созревшая 15 дней, обезвоженная спиртом и эфиром	33,1	35,0
10. Медв. шелк Кюттнера, 120 ден.	30,0	30,1
11. Медв. шелк Кюттнера, тонковолокнистый	48,5	46,7
12. Медв. шелк Кюттнера, тонковолокн., мерсеризов	25,4	25,8
13. Целлюлоза А по Гессу ⁴	32,4	31,2
14. Целлюлоза, регенерированная из триацетата по Осту ⁵	70,0	68,0
15. Растворимая в щелочи целлюлоза по Кневенагелю, ⁶ высушенная в сушильном шкафу	68,5	—
16. Растворимая в щелочи целлюлоза по Кневенагелю, высушенная спиртом и эфиром	72,7	—

Действие продолжалось 6 дней при 36°; кроме того, авторы установили различную устойчивость многочисленных образцов вискозного шелка к действию энзим.

До сих пор еще не установлено, могут ли ферментативно расщеплять целлюлозу также и другие соки животного организма. Можно надеяться, что, пользуясь найденными Каррером условиями реакции (высокая концентрация энзимы, осажденная целлюлоза), удастся получить в будущем результаты более удовлетворительные и менее противоречивые, чем до сих пор.⁷ В связи с этим следует также еще раз проверить интересные работы Гофмейстера,⁸ согласно которым целлюлоза может быть растворена слюной овец. По Кнехту,⁹ человеческая слюна также действует на хлопок.

В предыдущем изложении мы видели, что при расщеплении целлюлозы микроорганизмами под влиянием энзим, остающихся после отмирания живых организмов, образуются в качестве промежуточных продуктов глюкоза и целлобиоза. Теперь мы коснемся вкратце процессов, которые превращают глюкозу в конечные продукты целлюлозного расщепления во время настоящего брожения. Уже ван-Сенус¹⁰ назвал анаэробное сбраживание вещества средней части клеточной стенки до углекислоты, метана, водорода, масляной и уксусной кислот—масляно-кислым брожением. Нейберг и Кон¹¹ произвели точные опыты, подтверждающие это предположение; сбраживанию подвергалась фильтровальная бумага при помощи культур канавной тины (нечистые культуры).

¹ По рецепту В. Rassow и E. Dörr, J. pr. (2) 108, 169 (1924).

² Препарат был получен при добавлении вискозного раствора по каплям в горячий разведенный раствор серной кислоты при сильном перемешивании (герм. пат. 411 600) и последующей основательной промывке водой.

³ Ср. стр. 220.

⁴ K. Hess, A. 435, 48 (1923).

⁵ H. Ost, Z. Angw. 32, 67 (1919).

⁶ E. Knevenagel и H. Busch, Cell. 3, 42 (1922); K. Hess, W. Weltzien и E. Messmer, A. 435, 76 (1924).

⁷ Ср., напр., Knauth, Ztschr. f. Fischerei, 5, 189 (1897); E. Müller, Pflügers Arch. Physiol. 83, 619 (1901).

⁸ Реф. Н. Tappeiner, B. 15, 999 (1882).

⁹ E. Knecht, Soc. Dy. 1905, 189, ср. также J. Häbner, J. Ind. 27, 105 (1908).

¹⁰ A. H. van Senus, A. Kochs, Jahresber. 1890, 136, см. также Krabbe, J. Bot. 21, 520 (1890).

¹¹ C. Neuberg и R. Sohn, Bio. 139, 531 и след. (1923).

Этим авторам удалось уловить, пользуясь методом, разработанным Нейбергом и его сотрудниками,¹ ацетальдегид, в виде двойного соединения с бисульфитом натрия или кальция, с максимальным выходом в 2,3% от веса превращенной целлюлозы. Аналогичным способом удалось получить при разложении целлюлозы термофильными бактериями около 0,8% ацетальдегида в виде продукта конденсации с диметилгидрорезорцином.

Обнаружение ацетальдегида и образование конечных продуктов брожения, особенно образование водорода, уксусной и масляной кислот, указывают на то, что брожение целлюлозы протекает по типу сахарогенного масляно-или уксуснокислого брожения; для последних видов брожения Нейберг и Аринштейн² также доказали промежуточное образование ацетальдегида. Хотя механизм маслянокислого брожения еще не выяснен полностью, но все же Нейберг и Аринштейн склоняются к тому, что ацетальдегид обязан своим происхождением промежуточно образующейся пировиноградной кислоте; возможно, что и масляная кислота также возникает из пировиноградной кислоты. Образование уксусной кислоты можно бы объяснить дисмутацией ацетальдегида.

В связи с этим представляет интерес наблюдение ван-Сенуса, который обнаружил среди продуктов брожения во время вышеописанного опыта небольшое количество этилового спирта и ацетальдегида.

Нейберг и Кон сбраживали целлобиозу и глюкозу при помощи расщепляющих целлюлозу культур бактерий и также уловили ацетальдегид, что указывает на вероятность первичного образования этих сахаристых веществ при сбраживании целлюлозы, перед образованием ацетальдегида.

V. Строение целлюлозы ¹¹⁷₁₁₈

Нет ничего неожиданного в том, что давно уже существовали различные гипотезы по вопросу о строении целлюлозы. Такова участь почти всех веществ, имеющих большое значение. Во всех гипотезах о строении целлюлозы, предложенных ранее (а таких предложений имеется чересчур много), имеется очень много неясностей, требующих более глубокого экспериментального подтверждения. Однако, в течение долгого времени было слишком недостаточно точного опытного материала для того, чтобы можно было сделать обоснованные заключения о строении целлюлозы.

Мы не можем считать совершенно бесполезными многочисленные попытки определить строение целлюлозы, основываясь на недостаточно точных данных, так как некоторые из них послужили толчком для дальнейшей экспериментальной работы и тем самым привели и к новым успехам в этой области.

Теории строения целлюлозы группируются около двух основных вопросов, являющихся актуальными еще и в настоящее время:

1) является ли целлюлоза высокомолекулярным образованием, построенным из колец, цепей или ячеек;

2) входит ли целлобиоза в состав целлюлозы.

Необходимо отметить, что за очень небольшими исключениями, во всех старых работах целлюлоза рассматривалась, как соединение с высоким молекулярным весом, и в основном спор шел только о том, каким образом отдельные глюкозные остатки соединяются между собою. Только с 1920 г. начал более усиленно обсуждаться вопрос о возможности меньшей величины молекулы целлюлозы. Во всех без исключения старых работах, поскольку они вообще останавливались на образовании целлюлозы, при рассмотрении вопросов строения целлюлозы считалось, что в целлюлозе предсуществует целлобиоза, и это положение не подвергалось никакой критике до 1923 г.; только начиная с этого года в ряде основных экспериментальных работ было пока-

¹ C. Neuberg и E. Reinfurth, Bio. 89, 390 (1918); 106, 283 (1920).

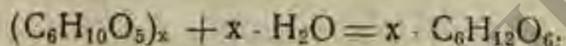
² C. Neuberg и B. Arinshstein, Bio. 117, 290 (1921).

зано, что этот господствовавший ранее взгляд¹ о необходимости предсуществования целлобиозы в целлюлозе является несостоятельным. В результате этих новых данных разрешение вопроса о строении целлюлозы, а также родственных ей углеводов, как крахмала и гликогена, вступило в решающую стадию, при чем было развито представление о целлюлозе, как о нерастворимом глюкозани.

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению современных взглядов на строение целлюлозы, мы дадим краткую сводку старых работ, которые имеют, в настоящее время, преимущественно только исторический интерес. Однако не бесполезно познакомиться хотя бы с основными старыми воззрениями по этому вопросу.

1. Старые взгляды на строение целлюлозы

В основе всех гипотез о строении целлюлозы лежит основной факт, что целлюлоза количественно превращается в d-глюкозу при действии кислот. Так как состав целлюлозы $C_6H_{10}O_5$, то при ее переходе в глюкозу происходит, по видимому, гидролиз по след. схеме:



Таким образом несомненно, что целлюлоза построена из остатков гексозы, имеющей стереоформулу d-глюкозы.

а) Взгляды на строение целлюлозы, как на соединение, состоящее из неограниченного числа глюкозных остатков

Так как целлюлоза отличается от глюкозы и от других полиокси-соединений нерастворимостью в воде, то уже давно было высказано предположение, что она представляет собою высокомолекулярное соединение в том смысле, что ее молекула состоит из чрезвычайно большого числа глюкозных остатков, связанных друг с другом кислородными мостиками. В подтверждение такого соединения глюкозных групп приводился факт значительно большей устойчивости (по сравнению с глюкозой) целлюлозы к действию кислот и щелочей; большинство исследователей принимало, что особенно чувствительные альдегидные группы глюкозы принимают участие в глюкозидоподобном соединении² и тем самым стабилизируются. Эти соображения впервые выражены Толленсом³ в 1895 г. в предложенной им формуле целлюлозы (I), при чем он оставил открытым вопрос о числе глюкозных групп, соединенных в молекуле целлюлозы.

Толленс считал, что крайние звенья цепи замыкаются, так что целлюлоза является соединением с гигантской кольцевой молекулой.

Эта точка зрения принималась в течение 25 лет. Мы встречаем ее в различных вариациях, при которых изменяется только характер соединения глюкозных групп. Таковы, например, формулы Кросса и Бивена (II),⁴ Виньона (III),⁵ Грина (IV)⁶ и т. д. Также и более новые формулы Эйлера (V)⁸

¹ См., например, решительные возражения у P. Karrer'a, Z. Angw. 37, стр. 1006 (1924); J. Irvine и E. Hirst, Soc. 123, стр. 524, 528 (1923); A. Schorger, The Chemistry of Cellulose and Wood стр. 191 (1926); см. также Pringsheim, стр. 218; этот автор однако позднее изменил свою точку зрения.

² Ср. также E. Fischer, B. 26, 2404 (1893).

³ B. Tollens. Handbuch der Kohlenhydrate, E. Trewendi, Breslau 1895, т. II, стр. 252; см. также 3 изд. 1924 г. у A. Barth, Leipzig (1914), стр. 564.

⁴ C. Cross и E. Bevan, Soc. 79, стр. 366 (1901); Cross-Bevan, стр. 75 (1918); см. также Cross-Bevan, Res. I, стр. 77; II, стр. 131; Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 5 72/74 (1901).

⁵ C. Vignon C. r. 127, стр. 873 (1898); Bl. 21, стр. 599 (1899).

⁶ A. Green, Z. F. I. 3, стр. 97 (1904), C. 1904, 1 стр. 1069; A. Green и Perkin, Soc. 89, стр. 811 (1906), C. 1906; II, стр. 321, см. также K. Gebhard, Ch. Z. 37, стр. 663 (1913).

⁷ Bernardou ref. Cross-Bevan, Res. II, стр. 66 и след.

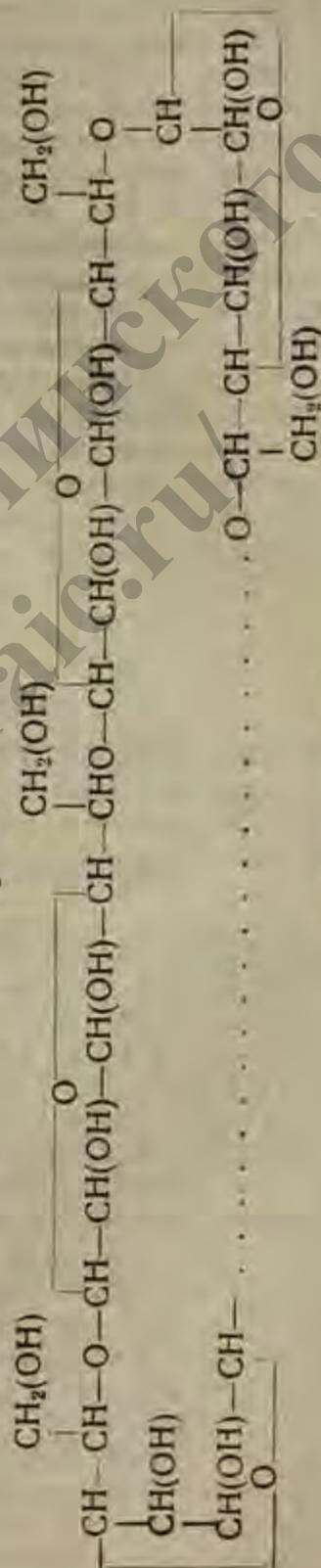
⁸ A. Euler, Ch. Z. 45, стр. 977, 988 (1921).

и Гибберта¹ (VI) представляют собою только изменения основной идеи Толленса; они учитывают лишь при расположении кислородного мостика новейшие данные, что в целлюлозе неизменные гидроксильные группы находятся при 2, 3 и 6 углеродных атомах.

Мы дадим краткие пояснения приведенных формул.

Формула Кросса и Бивена, которая в настоящее время должна быть безусловно отвергнута, исходила из возможности образования тетраацетата,² что, как показал через 5 лет Ост,³ является ошибочным. При помощи этой формулы Кросс и Бивен пытались объяснить превращения целлюлозы, которые происходят, например, в открытом ими растворе целлюлозы в щелочи и сероуглероде. Образование целлюлозы по этой формуле можно, по их мнению, объяснить полимеризацией тетраоксициклогексанона в результате альдольной конденсации.⁴

Авторы считают, что таким путем в результате процессов полимеризации и деполимеризации можно получить, в зависимости от условий работы, растворы целлюлозы различной степени дисперсности, например, при действии щелочей и т. д. Они называют циклогексановую группу реагирующей единицей и в другом месте⁵ отождествляют ее с „химической молекулой“. Если это замечание и не вполне оправдывается для соотношения мономера (VII) к полимеру (II), так как альдегид и альдоль являются различными химическими веществами, то все же в рассуждениях английских исследователей имеется зерно истины. Они, изучившие в своих экспериментальных работах свойства целлюлозы пожалуй лучше, чем кто-либо другой, пытались структурно объяснить изменения состояния растворов целлюлозы, но это им не удалось. Если отдельные детали в их формуле и должны быть признаны в настоящее время ошибочными и если в частности связь целлюлозы с глюкозой, не говоря уже об отношении ее к целлобиозе, которая, впрочем, во время их работ (1895) еще не была известна,⁶ совершенно не согласуются с их формулой целлюлозы, то я считаю все же необходимым отметить, что эти выдающиеся исследователи интуитивно пришли к некоторым правильным выводам на основании своих экспериментальных работ; однако, они не могли привести ни-



По Гибберту (VI)

¹ H. Hibbert, Ind. Eng. 13, стр. 256 (1921).

² Cp. Cross-Bevan, Z. F. I. 3, стр. 441/442 (1904); Cross-Bevan, Res. II, стр. 136/137.

³ H. Ost, Z. Angw. 19, 993 (1906).

⁴ Cross-Bevan, стр. 259.

⁵ Cross-Bevan, стр. 31, 250/251; Cross-Bevan, B. 42, стр. 2198, 2202 (1909).

⁶ Она была определена, как биоза, впервые Скраупом и сотрудниками (см. Zd. H. Skraup), B. 32, стр. 2413 (1899); Zd. H. Skraup и J. König, B. 34, стр. 1115 (1901), позднее Кросс и Бивен полностью осознали значение целлобиозы для выяснения строения целлюлозы (см. Cross и Bevan, стр. X)

этих критиков принадлежат прежде всего Кросс и Бивен,¹ которые в противоречии со своими прежними воззрениями, по которым реагирующий целлюлозный комплекс $C_6H_{10}O_5$ идентичен с химической молекулой, решительно высказались за молекулу целлюлозы с большим молекулярным весом. В своих возражениях Грину они указывали, что препарат, осажденный из ксантогенатных растворов, имеет величину молекулы минимум C_{24} , почему рассмотрение целлюлозы, как монозы, является неправильным и т. д. Уступая этим возражениям, Грин признал возможность соединения в молекуле целлюлозы многих остатков глюкозы посредством кислородных мостиков; это, повидимому, и является причиной того, что во всех последних сводках работ² целлюлоза по формуле Грина считается состоящей из большого числа групп $C_6H_{10}O_5$. Но в заключение своей дискуссии с Перкиным он формулирует свой взгляд следующим образом:³ „Целлюлозу волокна можно рассматривать или как физический агрегат простых молекул, как мы это всегда имеем в случае коллоидных веществ, или как химический полимер, состоящий из некоторого количества комплексов C_6 , имеющих вышеприведенную структуру и соединенных вместе при помощи кислородных атомов. Первая возможность является, повидимому, более вероятной“.

С формулой Толленса практически идентична и формула Виньона, так как и в этом случае, как видно из формулы III, соединение глюкозных молекул происходит также за счет конденсации альдегидных групп с гидроксильными группами 5 и 6 углеродных атомов. Таким образом, формула III представляет собой только иначе написанную формулу I.

б) Структурные формулы целлюлозы, особенно учитывающие образование целлобиозы

Если при обосновании всех вышеприведенных формул строения целлюлозы не обращалось внимания на образование целлобиозы (из большинства приведенных формул можно одинаково свободно вывести образование биозы или высшего полисахарида), то был предложен и ряд других формул, в которых особенно учитывается образование целлобиозы. Сюда же относятся и воззрения Пиктэ на строение целлюлозы. Не останавливаясь на вопросе о том, состоит ли молекула целлюлозы из большого или небольшого числа глюкозных групп, этот автор, имеющий большие заслуги в области термического разложения целлюлозы до левоглюкозана,⁴ принимает, что в молекуле целлюлозы не все атомные группы химически идентичны: „Мне кажется, во первых, что целлюлоза не является продуктом соединения атомных групп, вполне идентичных друг с другом“. Пиктэ вывел это заключение из факта образования различных продуктов из целлюлозы, как, например, образование ω -бром-метилфурфурола при действии бромистого водорода по Фентону и Гостлингу,⁵ целлобиозы при ацетализе и, наконец, левоглюкозана при термическом разложении. Автор считает, что образование производных фурфурола доказывает, что в основе молекулы целлюлозы лежит остаток хитозы (VIII), что образование α -октаацетата целлобиозы говорит о наличии α - и β -глюкозных групп (целлобиоза, по всей вероятности, является β -глюкозидо-глюкозой)⁷ и что, наконец, образование левоглюкозана также говорит о присутствии в целлюлозе β -глюкозных остатков. Последнее положение подтверждено и данными Каррера,⁸

¹ C. Cross и E. Bevan, Z. F. I, 3, стр. 197, 442 (1904); Z. Angw. 17, стр. 1121 (1904); Cross и Bevan, Res II, стр. 136.

² Ср. K. Fromherz, H. 50, стр. 232 (1906); Heuser, стр. 188; Karrer, стр. 234; Pringsheim, Pol., стр. 221/222; J. Irvine и E. Hirst, Soc. 123, стр. 527 (1923) и т. д.

³ Green и Perkin, Soc. 89, стр. 813 (1906).

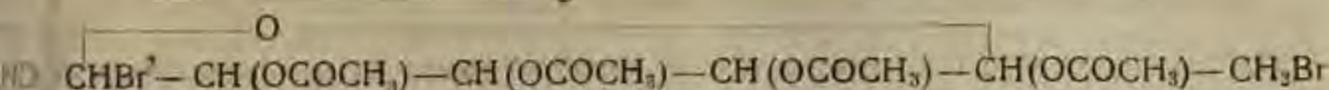
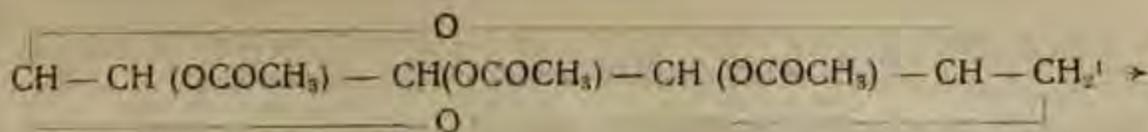
⁴ A. Pictet, Доклад во франц. хим. об-ве 21, 5 (1920).

⁵ См. стр. 353.

⁶ См. стр. 324.

⁷ См. стр. 335.

⁸ См. стр. 355.



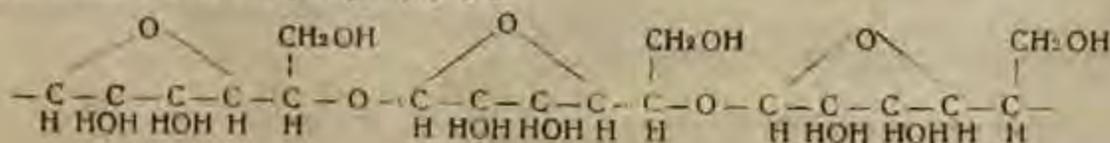
Для дальнейшего подтверждения этих взглядов были сравнены свойства октаацетатов мальтозы и целлобиозы, при чем оказалось, что только ацетат мальтозы (но не целлобиозы) образует дибром-глюкозу. Т. к. в то время мальтозу еще ошибочно считали за 6-глюкозидо-глюкозу, то в этом факте Каррер видел подтверждение своих взглядов. Однако, в дальнейшем было доказано, что мальтоза, так же как и целлобиоза, является 5-глюкозидо-глюкозой. Этим фактом была опровергнута точка зрения Каррера. Расщепление пятибромистым фосфором является неприменимым для выяснения строения целлюлозы. Кроме того, формула Каррера является неправильной уже в виду количественного образования из триметил-целлюлозы 2, 3, 6-триметил-глюкозы. Если на это возразят, что при метилировании может происходить перемещение кислородных мостиков, то для опровержения формулы Каррера имеется основной довод, что целлобиоза вообще не предшествует в целлюлозе.

Прингсхейм пробовал объяснить, исходя из формулы Каррера, образование гидро- и окси-целлюлозы, однако эти объяснения не могут быть признаны достаточно удовлетворительными.²

Отчасти лишь исторический интерес представляют также выводы, которые сделал Герцог³ на основании изучения рентгенограмм натурального волокна, но так как они обратили на себя в свое время большое внимание, то на них необходимо остановиться. Герцог и Янке исходили из определенной Поляни⁴ величины кристаллографического элементарного тела целлюлозы, которое по его данным содержит 4 остатка глюкозы.⁵ Учитывая симметрию строения кристаллита целлюлозы, является возможным только ограниченное число формул ее строения (кратное четырем). Авторы излагают это следующим образом: „На основании экспериментальных данных“⁶ необходимо принять, что от 35% до 60% целлюлозы построены из остатков целлобиозы. Единственной возможностью присутствия целлобиозы в элементарной части целлюлозы является предположение, что в нем имеется один остаток целлобиозы. Отсюда прежде всего вытекает заключение, что вся целлюлозная молекула построена из остатков целлобиозы.

Дальнейшие выводы о характере расположения остатков целлобиозы в целлюлозе можно сделать, исходя из факта принадлежности целлюлозы к моноклинической гемиморфной группе. Так как геометрические требования учения о структуре кристаллов должны быть учтены и в этом случае, то возможны только следующие типы взаимной связи остатков целлобиозы:

1) Молекула целлюлозы представляет собою цепь остатков глюкозы, расположенных друг за другом:⁷



¹ Эта формулировка дана, исходя из амиленоксидного (1,5) мостика в глюкозе.

² Ср. А. 435, стр. 125 (1923); Р. Ф. 23, стр. 122 (1925).

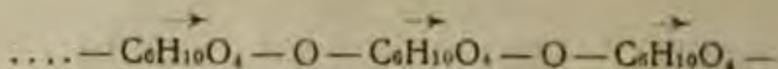
³ R. Herzog и W. Janke, Z. Angw. 34, стр. 386 (1921).

⁴ M. Polanyi, № 9, стр. 288 (1921).

⁵ См. примечание 4 стр. 381.

⁶ Ср. K. Freudenberg, В. 54, стр. 767 (1921).

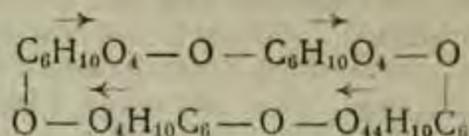
⁷ Стрелки указывают полярное расположение остатков глюкозы. В случае ромбической симметрии можно принять следующую формулу:



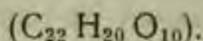
Эти цепи соединяются всегда по четыре вместе.

Ограничение двух гексозных остатков ничем не выявлено и, таким образом, предсуществование целлобиозы является недоказанным.

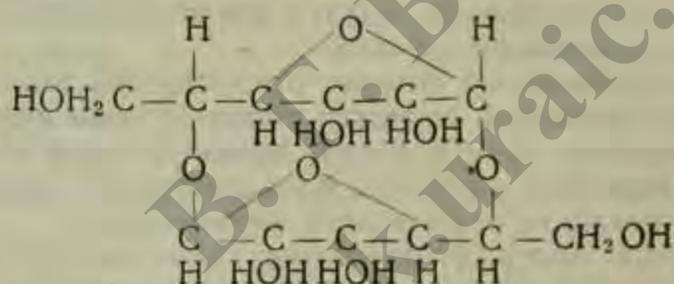
2) Целлюлоза состоит из колец формы:



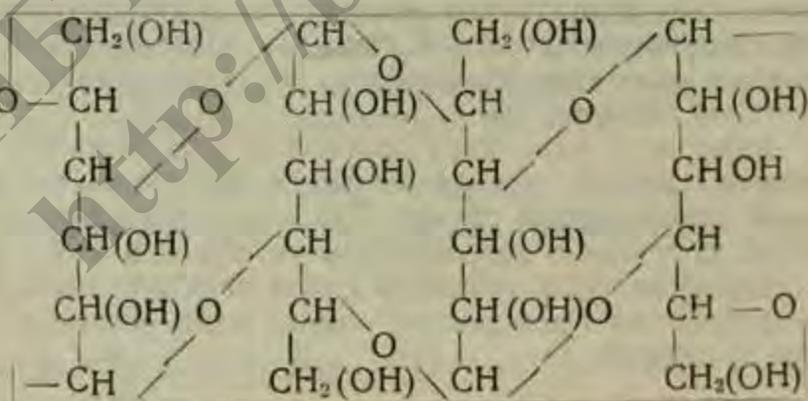
3) Целлюлоза является внутренним ангидридом целлобиозы:



Если наличие ромбической¹ симметрии подтвердится, то возможность структуры, приведенной в пункте (2), отпадает, и для внутреннего ангидрида возможно только следующее строение:



Число 4 побудило, повидимому, Шоргера формулировать целлюлозу, как соединение, состоящее из 4-х глюкозных остатков:²



Формула целлюлозы по Шоргеру (XIII)

Преимуществом этой формулы Шоргер считает то обстоятельство, что ею можно объяснить количественное образование 2, 3, 6-триметил-глюкозы из триметил-целлюлозы, затем неполное образование целлобиозы и частичное образование изоцеллобиозы; кроме того она объясняет также и образование гидро-целлюлозы. Формула Шоргера завершает обширный ряд неудачных предложений о строении целлюлозы.

¹ M. Polanyi, 9, стр. 288 (1921).

² A. Schorger, J. Ind. Eng. 16, стр. 1274 (1924).

в) Формулы целлюлозы с ограниченным числом остатков глюкозы в молекуле

В противоположность более старым гипотезам, во всех новейших формулировках, начиная с формулы Грина, принимается наличие молекулы целлюлозы с небольшим числом глюкозных остатков, т. е. с небольшим молекулярным весом. Гесс и Вительсбах в своей гипотетической формуле принимают наличие максимум 6 глюкозных остатков; такие отдельные группы молекул (названные ими „целлюксозой“⁴) соединяются при помощи побочных валентностей в нерастворимую целлюлозу волокна. По Карреру целлюлоза представляет собою продукт полимеризации его гипотетической группы (названной им „целлозаном“). Степень полимеризации при этом является неопределенной, молекулярный вес по видимому удвоенный,¹ но не выше.² В некоторых случаях Каррер считает целлюлозу за простой ангидрид биозы.³

На основании своих исследований рентгенограмм Герцог снова выдвигает на первый план возможность идентичности молекул целлюлозы с кристаллографическим элементарным телом, т. е. что она состоит максимум из 4 глюкозных групп.⁴

Наряду с этими представлениями о небольшом молекулярном весе целлюлозы, в последнее время появились работы,⁵ в которых защищается существование ее больших молекул.

2. Понятия полимеризации и ассоциации

При рассмотрении вопросов строения нерастворимых веществ, к которым относится и целлюлоза, всегда встречаются с понятием полимеризации. Однако, при рассмотрении вопроса о строении целлюлозы очень часто получается впечатление, что понятие полимеризации не всегда правильно применяется и что такими часто встречающимися выражениями, как, например, „построена в результате полимеризации кольцевых образований“ или „полимеризации при помощи остаточного сродства“ и т. д., при всем желании ничего объяснить нельзя. Когда несколько лет тому назад мы, в результате обширной экспериментальной работы по целлюлозе, подошли к более глубокому изучению вопросов строения, то для большого уяснения вопроса мы сочли целесообразным уточнить понятие о полимеризации.⁶ Наше ожидание, что это вызовет обмен мнений среди специалистов, оправдалось. Различные специалисты приняли участие в дискуссии,⁷ так что в настоящее время можно выяснить, как различные исследователи, работающие в этой области, понимают эти термины. Поэтому полезно вкратце остановиться на этих вопросах.

Известно, что полимерными называются те вещества, которые при одном и том же процентном составе обладают различным молекулярным весом.⁸ Полимеризация двух веществ характеризуется в общем тем, что они могут превращаться друг в друга, при чем для веществ, имеющих более простую структуру, это превращение является часто обратимым, а для веществ с более сложной структурой — обычно необратимым; в этих случаях говорят, как изве-

¹ P. Karrer, Cell, 2, стр. 127 (1921).

² P. Karrer, Helv. 5, стр. 196 (1922).

³ Helv. 5, 857, 862 (1922); B. 55, стр. 2857 (1922).

⁴ Число 4 по данным Н. Марк, B. 59, стр. 2997 (1926), является еще недостаточно точным, можно только сказать, что элементарные частички являются „сравнительно небольшими“, содержат максимум 8 — 12 гексозных остатков.

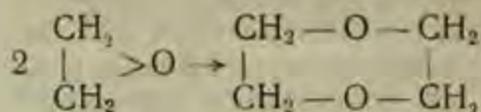
⁵ См., напр., Н. Ost A. 398, 322 (1913); K. Freudenberg, B. 54, стр. 768 (1921); B. Vary, C. r. 178, стр. 1151 (1924), C. 1924, II; стр. 24, H. Staudinger, Helv. 8, стр. 55, (1924); B. 59, стр. 3028 (1926).

⁶ H. Hess, A. 435, стр. 103 (1923).

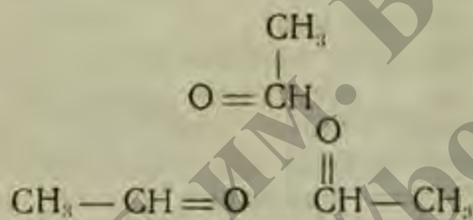
⁷ H. Pringsheim, N. 12, стр. 360 (1924); 13, стр. 1084 (1925); M. Bergmann, N. 12, стр. 1159 (1924); 13, стр. 1049 (1925); 14, стр. 1224 (1926); A. 452, стр. 121 (1927); P. Karrer, стр. 58 230; H. Staudinger, B. 59, стр. 3029 (1926).

⁸ J. Berzelius, J. 11, стр. 44 (1832). Такое же определение понятия полимеризации можно найти и у Meyer-Jacobson'a, 2 изд., 1, стр. 83 (1907); H. Staudinger, B. 53, стр. 1074 (1920).

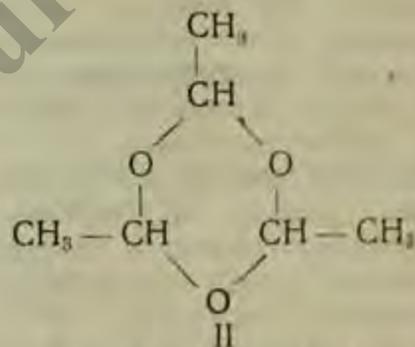
стно, о процессах полимеризации и деполимеризации. Одним из характерных свойств полимерных веществ, которое надо особенно подчеркнуть, является их физическое и химическое различие, т. к. они структурно-химически различны. Таким образом при процессах полимеризации и деполимеризации происходит структурно-химическое изменение, или, можно сказать, процессы изомеризации, при которых изменяется молекулярный вес продукта. В качестве примера процесса полимеризации можно привести превращение этиленоксида в диэтиленоксид при действии кислот:¹



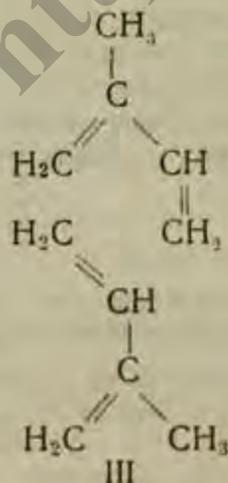
В органической химии известно большое количество превращений подобного рода. Можно указать на труксидовые кислоты, полимерные формы коричной кислоты, кетены и получающиеся из них производные циклобутандиона, эфиры акриловой и диакриловой кислот, изобутилен и диизобутиленцианамид и дицианамид, имидоформил и аминомалонитрил, продукты полимеризации синильной кислоты, бензоин (димерный бензальдегид), продукты полимеризации формальдегида: гликолевый альдегид и моносахариды, затем ацетальдегид (I) и паральдегид (II); формальдегид и параформальдегид, циановая и циануровая кислоты, стирол и метастирол; изопрен (III) и дипентен (IV) и т. д. Последние пять примеров представляют для нас особый интерес, т. к. в этих случаях происходит обратимый процесс перехода из мономерных в полимерные формы:



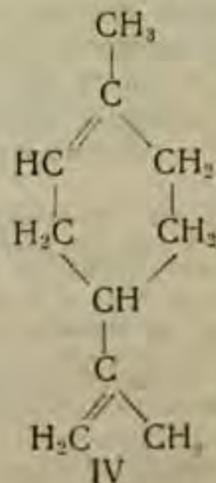
I
3 молекулы ацетальдегида



II
1 молекула паральдегида



III
2 молекулы изопрена



IV
1 молекула дипентена

¹ Faworski A. Ж. 38, стр. 741 (1906); С. 1907, 1, стр. 16.

Во всех приведенных примерах мономерное вещество резко отличается от полимерного по своим химическим и физическим свойствам,¹ в большинстве случаев является вполне возможным приписать обеим формам различные структурные формулы, при чем, в соответствии с различными химическими свойствами веществ, формулы эти часто принципиально отличаются друг от друга.

Имеются многочисленные случаи, когда вещества с известным строением существуют повидимому в полимерных формах, для которых, однако, затруднительно выразить различие в структурных формулах. К этой группе относятся все вещества, которые обладают в растворах более высоким молекулярным весом, чем это вытекает из их синтеза или из других методов определения строения. Примером подобного рода соединений являются жирные кислоты. Мы укажем на классические исследования Крафта² о криоскопических свойствах солей жирных кислот в воде, или на наблюдение Пфейффера³ относительно свойств фенилуксусной и миндальной кислот при криоскопических и эбуллиоскопических определениях, из которых вытекает, что молекулярный вес карбоновых кислот изменяется в зависимости от характера растворителя. Кроме того, мы считаем нужным отметить аналогичные соотношения, наблюдаемые Крафтом у гексадециламина,⁴ на замечательные явления в водных растворах дибензоилцистина,⁵ при охлаждении застывающих в виде студня. Из области красок можно отметить, что хлоргидрат розанилина, метилвиолет и метиленовая голубая обладают в спиртовых растворах нормальным молекулярным весом, в воде отчасти значительно более высоким.⁶ Бензопурпурин и конгокрасная растворяются в воде приблизительно, мономолекулярно, но, в зависимости от условий работы, может произойти соединение молекул в кажущиеся высоко-полимерные образования⁷ (коллоидные частички). Индиго⁸ растворяется в анилине мономолекулярно, в паратолуидине бимолекулярно, в воде оно легко может быть получено в виде больших „молекул“⁹ и т. д.¹⁰

Говорить во всех этих случаях о процессах полимеризации является едва ли правильным, так как у нас нет никаких данных для того, чтобы утверждать о наличии химически-различных веществ, например, в случае фенилуксусной кислоты, которая растворяется в кипящем бензоле почти бимолекулярно, а в кипящем ацетоне мономолекулярно, или о различии между бензопурпурином с нормальным молекулярным весом и между его, повидимому, высокомолекулярным раствором.

¹ Сюда же относятся, повидимому, и все исследованные за последние годы Штаудингером высокополимерные формы ненасыщенных углеводородов и других олефиноподобных веществ, как полистирол, полициклопентадиен полиинден, полиакриловые кислоты, а возможно также и полиоксиметилен. Для меня еще недостаточно выяснен вопрос, находится ли полиоксиметилен в непосредственной связи с параформальдегидом, или же он получается только при вторичной реакции. H. Staudinger и A. Rheiner *Helv.* 7, стр. 23 (1924), H. Staudinger и M. Luthy *Helv.* 8, стр. 41, 65, 67 (1924); Staudinger, *B.* 59, 3019 (1926); H. Staudinger, H. Jöhner, R. Singer, G. Mie и S. Hengstenberg, *Ph. Ch.* 126, стр. 425 (1927); см. так же A. Staudinger, K. Frey и W. Starck *B.* 60, стр. 1782 (1927).

² F. Krafft и Strutz, *B.* 29, стр. 1330 (1896), см. также F. Krafft, *B.* 32, стр. 1584 (1899), F. Krafft и H. Vigelow *B.* 28, стр. 2573 (1895); Moore и Porkei, *Journ. gen. Physiol.* 7 стр. 261 (1902); M. Laing, *Soc.* 113, стр. 435 (1918) *C.* 1919, 1, стр. 606 и т. д.

³ P. Pfeiffer, *B.* 47, стр. 1596 (1914).

⁴ F. Krafft и Strutz, *B.* 29, стр. 1328, 1334 (1896).

⁵ Ch. Wolf и E. Rideal, *Biochemical Journ.* 16, стр. 548 (1922).

⁶ F. Krafft, *B.* 29, 1334 (1896); *B.* 32, стр. 1610 (1899).

⁷ W. Bayliss, *Koll. Z.* 6, стр. 23 (1910); F. Donnan и A. Harris, *Soc.* 99, стр. 1555 (1911); W. Biltz и A. Vegesack *Ph. Ch.* 73, стр. 490 (1910); W. Biltz и F. Pfennig, *Ph. Ch.* 77, стр. 91 (1911); W. Biltz *Ph. Ch.* 83, стр. 625 (1913).

⁸ E. Beckmann и W. Gabel, *B.* 39, стр. 2611 (1906).

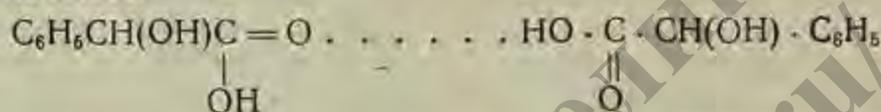
⁹ R. Möhlau и M. Zimmermann, *Z. F. I.* 2, стр. 25 (1903), *C.* 1903, 1, стр. 640.

¹⁰ Дальнейшие примеры см. в работах Hess'a и сотрудников, *A.* 435, стр. 105 (1923).

Мы считаем, что более правильно принципиально отличать подобные явления от вышеприведенных примеров полимеризации и различать процессы полимеризации от процессов перехода, в зависимости от свойств растворителя или других внешних причин, из мономолекулярного состояния в кажущееся более высокомолекулярное, — называемых мною процессами молекулярной ассоциации.

Молекулярная ассоциация представляет собою явление, которое трудно передать при помощи структурных формул и которое лучше характеризовать, как статистическое выражение результата действия растворителя на силы связи кристаллографической решетки твердого агрегатного состояния вещества.

Возможно, что при этом процессе играют роль и более тонкие изменения в соотношениях валентностей, которыми можно характеризовать образование более высокомолекулярных состояний, например, у красок или у жирных кислот. Эти изменения могут быть аналогичны с изменениями, протекающими по Пфейфферу, например, при получении бимолекулярного раствора миндальной кислоты:



Однако, необходимо себе уяснить, что все эти формулы, которые предложены для объяснения состояния в растворах, доказать очень трудно и что необходимо считаться с тем, что здесь происходит распределение вещества в растворителе, при котором, повидимому, равномерное распределение двойных молекул, имеющих характер молекулярных соединений, играет меньшую роль, чем трудно характеризуемый процесс перехода твердого вещества в раствор. Этот процесс характеризуется тем фактом, что понижение точки замерзания и повышение точки кипения раствора отвечают не мономолекулярному состоянию вещества, а, вероятно, более высокомолекулярным соединениям, что объясняется повидимому тем, что наряду с молекулярно-растворенными частицами имеются и высокоассоциированные частички (коллоидные частички, чрезвычайно маленькие кристаллики), которые вообще не вызывают понижения точки замерзания или повышения точки кипения. Отсюда видно, что точная характеристика протекания процесса является очень затруднительной и возможна только при детальном изучении раствора при помощи криоскопических, эбуллиоскопических и коллоидо-химических методов.

Строение коллоидных частиц можно рассматривать и с точки зрения вернеровской координационной теории, которая получила известное подтверждение для твердого состояния вещества в результате исследования кристаллических координационных соединений при помощи рентгенограмм.

Мы не хотим скрывать тех трудностей, которые могут возникнуть при применении предложенного нами строгого разграничения понятий полимеризации и ассоциации. Эти трудности особенно увеличиваются при изучении веществ, которые по своему составу и по химическим свойствам стоят близко к углеводам. К этой группе относятся простейшие оксиальдегиды и оксикетоны, примером которых являются гликолевый альдегид (I, стр. 385) и оксикетон (II). Эти вещества, которым на основании их синтеза приписываются нижеприводимые структурные формулы, обладают в водных растворах, вскоре после растворения, удвоенным молекулярным весом. Воль и Нейберг¹ приписывают им поэтому строение, отвечающее соединениям с удвоенным молекулярным весом, в которых группы CO и CH(OH) соединены так же, как и в моносахаридах, при помощи полуацетальной группировки (III и IV). С точкой зрения Воль-Нейберга согласуются и наблюдения Нефа² и Клинга,³

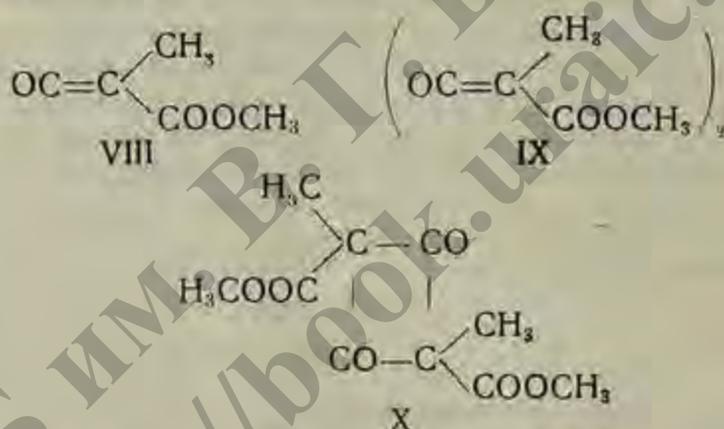
¹ A. Wohl и C. Neuberg, B. 33, стр. 3097 (1900); Meyer-Jacobsen, 1 том, 2 ч., стр. 896.

² J. Nef, A. 335, стр. 257 (1904); см. также E. Fischer, B. 28, стр. 1161 (1895).

³ Kling, A. Ch. (8) 5, стр. 516/517, 523 (1905).

Мы не можем более подробно останавливаться на этом интересном вопросе. Факт диссоциации димерных ацеталей при температуре в 140° и выше (Бергманн наблюдал в некоторых случаях диссоциацию в вакууме при температуре в 140°) до молекул, имеющих вдвое меньшие размеры, не исключает еще диоксановой формулы Нефа и Клинга. Известно, что кислородные мостики не настолько устойчивы к действию температуры, как это предполагает Бергманн. Я напому об образовании левоглюкозана из крахмала и других углеводов, которое происходит уже при нагревании до 150° и объясняется перемещением кислородных мостиков. Не исключена возможность и того, что производные диоксана при температуре в 140° не диссоциируют на производные этиленоксида (согласно взглядам Клинга) с перемещением кислородных мостиков и при охлаждении снова полимеризуются. Мне кажется, что необходимы еще тщательные опыты в различных направлениях для того, чтобы решить вопрос, происходят ли в данном случае полимеризация и деполимеризация согласно взглядам Клинга, или ассоциация и диссоциация по Бергманну.¹

Аналогичные трудности возникают и при рассмотрении вопроса о полимерных кетенах.² Так, например, Шретер считает димерный продукт полимеризации метилового эфира метилкетенкарбоновой кислоты (VIII) результатом ассоциации в смысле образования молекулярного соединения IX, в то время как Штаудингер принимает для продукта полимеризации наличие циклобутанового кольца, т. е. наличие действительной полимеризации (X):



В это же время в результате многочисленных экспериментальных работ, на которых мы не можем подробно останавливаться (большое количество работ в этой области принадлежит Дикманну), точка зрения об ассоциационном характере полимерных кетенов оказалась неправильной. Вышеупомянутые димерные вещества представляют собою продукты полимеризации (X) в том смысле, как мы применяем этот термин.

После того, как и в вышеприведенных примерах, на которых мы, в виду большого значения этого вопроса,³ остановились несколько подробнее, установление различия между полимеризацией и ассоциацией является затруднительным, можно предполагать, что при исследовании значительно более сложных веществ, каковыми являются интересующие нас углеводы, растворяющиеся в виде мицелл, встретятся еще большие экспериментальные трудности. Прежде всего нужно выяснить, является ли вообще необходимым установление различия подобного рода. Можно считать, как это и делает ряд

¹ Также невыясненными являются процессы, протекающие при образовании исследованных Шретером полимерных салицилидов, G. Schroeter, B. 52, стр. 2224 (1919).

² G. Schroeter, B. 49, стр. 2697 (1916); B. 53, стр. 1917 (1920); H. Staudinger, B. 53, стр. 1085 (1920); W. Dieckmann и A. Wittmann, B. 55, стр. 3331 (1922); G. Schroeter, B. 59, стр. 978 (1926).

³ Бергманн полностью применяет свои взгляды к изучению вопроса о строении углеводов, растворяющихся в виде мицелл.

химиков, что, например, для димерных циклоацеталей является безразличным, принять ли формулировку Клинга или Бергманна; обычно предпочитают формулу Клинга, потому что она действительно объясняет все явления, и на примере полимерных кетенов было выяснено, что подобные координационные формулы типа гомогенных молекулярных соединений надо применять только тогда, когда в этом имеется особая необходимость. Если мельчайшие частички вещества в газообразном или в жидком состоянии соответствуют химической молекуле, т. е. если, например, в случае циклоацеталей мы принимаем формулу VIa, то всякое состояние, при котором имеется кажущееся увеличение молекулы вещества, как, например, при растворении циклоацеталей в индифферентных растворителях, в результате чего продукт обладает удвоенным молекулярным весом, может рассматриваться как переход, связанный с изменением агрегатного состояния, т. е. образование подобного рода соединений должно полностью подчиняться тем же законам, что и процесс кристаллизации из пересыщенных растворов (или иногда и процессы коагуляции). Если этой закономерности не будет, то процесс образования более высокомолекулярных соединений в растворах, как, например, в случае удвоения молекулярного веса циклоацеталей в растворе, должен быть объяснен образованием соединений, формула которых отвечает взглядам Нефа и Клинга, в данном случае производных диоксана. Поэтому мы считаем неправильным утверждение, что разница между этими явлениями (например, формулы VI и VIIa) заключается только в формулировках и считаем возможным установить это различие опытным путем.

Исходя из этих выводов, вопрос о том, имеем ли при исследовании строения целлюлозы дело с полимеризацией или нет, является очень важным. Предположение, что целлюлоза представляет собою продукт полимеризации ангидрида глюкозы, означает, что известное число молекул ангидрида глюкозы, сохраняя тот же элементарный состав, каким то образом соединены при помощи кислородных мостиков вместе в молекуле целлюлозы. Примером подобных взглядов являются формулы Толленса, Гибберта, Шоргера и др. Подобным же образом можно представить целлюлозу и как продукт полимеризации ангидрида целлобиозы, при чем остатки ангидрида биозы соединены друг с другом, также как и целлозановые группы Каррера (XII—стр. 378), при помощи кислородных мостиков (1,4). Таким же путем можно представить себе и соединение ангидридов трисахаридов в целлюлозу по Ирвину и Хирсту.

Наоборот, понятие ассоциации приложимо в том случае, если принять, что целлюлоза представляет собою ангидрид глюкозы. Способность целлюлозы восприниматься растворителем только в виде более крупных частичек, объясняется в конечном счете, согласно теориям коллоидной химии, ее нерастворимостью. При этом принципиально является безразличным, имеет ли молекула величину ангидрида глюкозы, биозана, тригексозана и т. д. Если молекула целлюлозы имеет большую величину чем глюкозан, то для нее одинаково применимы понятия полимеризации и ассоциации.

3. Экспериментальные методы определения величины молекулы целлюлозы

Для определения строения целлюлозы имеются два принципиально различных метода. Первый метод является методом чисто физического исследования и исходит из того важного факта, что природные волокна целлюлозы имеют кристаллическое строение.¹

а) Рентгеновский метод

На основании важного открытия Лауэ известно, что при просвечивании кристаллов рентгеновскими лучами в результате дифракции, сходной с дифракцией обычных лучей света при опытах с дифракционной решеткой,

¹ См. стр. 406

происходит интерференция лучей и образование полос, что объясняется закономерным распределением молекул или атомов в кристалле. На основании расположения интерференционных полос на фотографическом снимке, можно сделать вывод о расположении в кристалле центров, вызывающих диффракцию, т. е. молекул или групп молекул. Объяснение рентгенограмм природных целлюлозных волокон, данное Поляни, приводит к тому выводу, что кристаллиты целлюлозы, обуславливающие появление рентгенограмм, принадлежат к ромбической симметрии, что дает возможность заключить, как уже было упомянуто, об известной закономерности расположения глюкозных групп в молекуле целлюлозы, при чем, однако, является невозможным определить точно число этих групп на основании рентгенограмм. В элементарном параллелепипеде, определенном из рентгенограмм, помещаются лишь четыре глюкозных группы.¹ Поэтому Герцог² исключает возможность существования молекул целлюлозы из трех глюкозных групп, как это предполагают, например, Ирвин и Хирст, или из пяти и т. д. Поэтому остаются только возможности, что целлюлоза состоит из молекул $C_6H_{10}O_5$, при чем четыре таких молекулы заполняют элементарный параллелепипед, или из молекул $C_{12}H_{20}O_{10}$ (в этом случае элементарный параллелепипед заполняется двумя молекулами), или наконец из молекул $C_{14}H_{20}O_{20}$, каждая из которых заполняет весь элементарный параллелепипед. Однако, не исключена еще другая возможность (и этот вопрос пока еще, к сожалению, не выяснен), что целлюлоза состоит из молекул, размеры которых больше размеров элементарного кристаллита. „Целлюлоза состоит из почти бесконечно-длинной цепи из остатков C_6 . Каждые четыре остатка C_6 соединены друг с другом всегда таким образом, что в одной кристаллографической ячейке (элементарном теле) находятся четыре остатка C_6 в таком именно положении, какое определяется условиями симметрии кристаллической системы, к которой принадлежит целлюлоза. Однако, эти 4 остатка C_6 , которые, таким образом, представляют собою четыре различных остатка C_6 , принадлежащих различным, лежащим друг около друга цепям, ни в коем случае не связанных химически или, по крайней мере, не нуждающихся в подобного рода связи“.

Было бы чрезвычайно желательным, если бы можно было при помощи рентгеновского метода дать при исследовании соответствующих объектов решающий ответ на эти вопросы. Но пока рентгенограммы не могут ответить на вопрос о величине молекулы целлюлозы, столь интересующий всех химиков.³

б) Реакционно-кинетические процессы при растворении целлюлозы в швейцеровом реактиве

Другим методом, применяющимся для определения величины молекулы целлюлозы, является исследование растворов целлюлозы или ее производных. Однако все дальнейшие выводы будут действительны только при том условии, что при растворении целлюлозы или образовании ее производных не изменяется величина ее молекулы, т. е. что целлюлоза, регенерированная из растворов или из дериватов, химически идентична с исходной целлюлозой.

Подобному условию отвечают, прежде всего, медноаммиачные растворы целлюлозы. В этом растворе целлюлоза реагирует с медью, превращаясь в растворимую комплексную мелкую соль целлюлозы, образование которой подчиняется закону действующих масс и зависит от концентрации меди и целлюлозы. Наиболее характерным для кинетически реагирующей частицы целлюлозы является то, что она реагирует при этом не в виде молекулы, имеющей очень большую величину или, по меньшей мере, величину $C_{12}H_{20}O_{10}$ (как этого следовало бы ожидать из образования целлобиозы), но имеет наименьшую возможную величину, соответствующую $C_6H_{10}O_5$.

¹ Ср. замечание 4 на стр. 381.

² R. Herzog, Cell. 6, стр. 39 (1925).

³ См. H. Mark, B. 59, стр. 2994, 2997 (1926).

Это замечательное обстоятельство заставило провести проверку этого метода на более простых, растворимых в воде углеводах и на их производных.¹ Для этой цели пригодны дисахариды, как, например, целлобиоза, тростниковый сахар и трегалоза, для которых была вполне определенно установлена величина молекулы, соответствующая C_{12} . На основании такого изучения можно было установить, является ли заключение о молекуле целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ (противоречащее мнению о предсуществовании целлобиозы в целлюлозе) ошибочным или нет.

В особенности было проверено, не получают ли те же результаты, если для дисахаридов или для их производных принять величину молекул вдвое меньшую и тем самым считать, что продукт обладает в швейцеровом растворе лишь кажущимся меньшим молекулярным весом, чем в действительности. На рис. 96 даны два ряда удельных вращений для β -метил-целлобиозида в медноаммиачном растворе, которые были определены по аналогии с удельными вращениями целлюлозы.

На рис. 97 (стр. 390) даны удельные вращения для тростникового сахара, а на рис. 98 для трегалозы. Во всех случаях сплошные кривые выражают вычисленные удельные вращения продукта с обычным молекулярным весом, а пунктирные кривые — продукта с половинным молекулярным весом. Наблюдаемые удельные вращения обозначены значками $+$ и \odot . Как видно из рассмотрения этих кривых, кривые, вычисленные для продукта с обычным молекулярным весом, в основном совпадают с наблюдаемыми удельными вращениями; во всяком случае между наблюдаемыми удельными вращениями и удельными вращениями, вычисленными для продукта с половинным молекулярным весом, существует значительно большая разница, чем между наблюдаемыми вращениями и вращениями, вычисленными для продукта с нормальным молекулярным весом.

На рис. 99 (стр. 391) даны удельные вращения медно-аммиачных растворов целлюлозы, при чем имеется полное совпадение между наблюдаемыми удельными вращениями и вращениями, вычисленными для целлюлозы, принимая величину молекулы равной $C_6H_{10}O_5$, а между наблюдаемыми вращениями и вычисленными для целлюлозы с формулой $C_{12}H_{20}O_{10}$ существует значительное, отнюдь не случайное, расхождение. Те же соотношения имеют место и для ацетон-глюкозы, для которой при принятии удвоенного, т. е. заведомо неправильного, молекулярного веса вообще не получается никаких констант, в то время как принимая правильный молекулярный вес получается очень хорошее совпадение между вычислением и наблюдением.² Более подробные сведения о протекании реакции при растворении целлюлозы и о возможности применения закона действующих масс к коллоидным системам ср. оригинальные работы.³

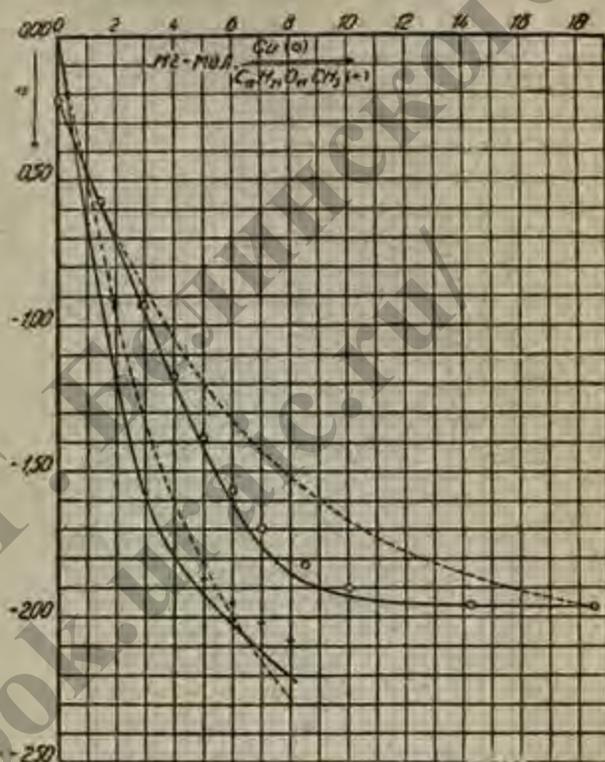


Рис. 96. Удельные вращения β -метил-целлобиозида в швейцеровом растворе.

¹ E. Mevter, Ph. Ch. 126, стр. 369 (1927).

² A. 435, стр. 22 (1923).

³ K. Hess и E. Mevter, A. 435, стр. 14 (1923); K. Hess и E. Mevter, Koll. Z. 36, стр. 260 (1925); E. Mevter, Ph. Ch. 126, стр. 399 (1927).

В результате применения этого метода исследования впервые было высказано предположение, что величина молекулы целлюлозы равна $C_6H_{10}O_5$ и что целлобиоза является уже вторичным продуктом, который может получиться при соединении двух молекул целлюлозы.

Прежде чем разобрать детальнее вопрос о том, насколько можно, на основании измерения молекулярных реакций целлюлозы в медно-аммиачном растворе, сделать заключение о величине молекулы природной целлюлозы, мы остановимся на результатах исследования растворов дериватов целлюлозы.

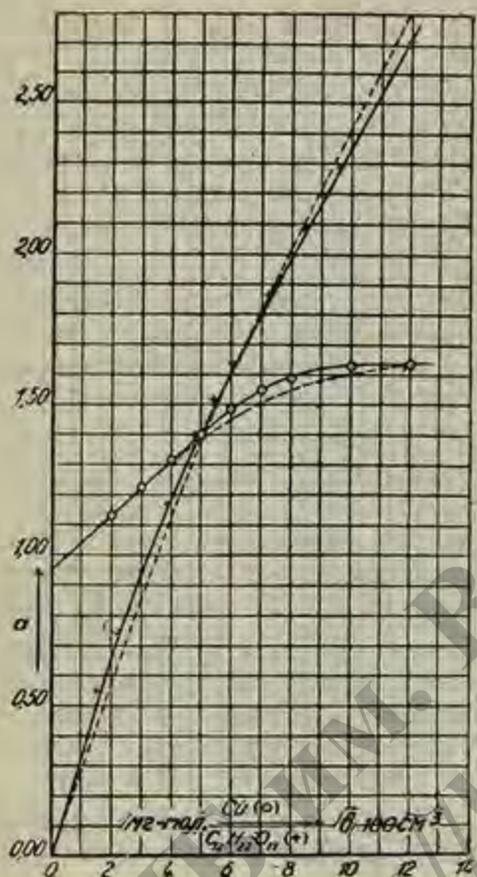


Рис. 97. Удельные вращения тростникового сахара в швейцеровом растворе.

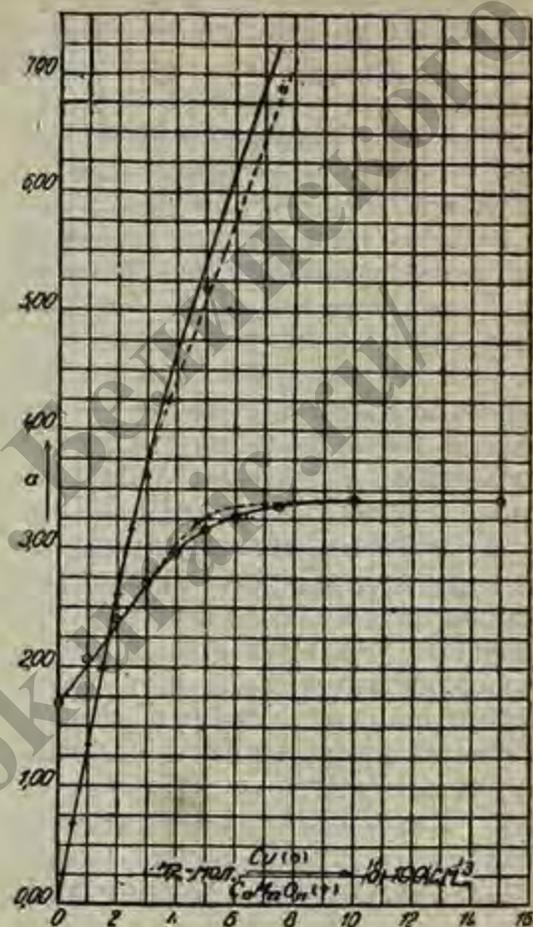


Рис. 98. Удельные вращения трегалозы в швейцеровом растворе.

в) Криоскопические свойства производных целлюлозы в ледяной уксусной кислоте

До последнего времени считали, что дериваты целлюлозы, как, например, нитро-, ацетил-, метил- и этилцеллюлоза могут растворяться в органических растворителях только в коллоидном состоянии. Это представление вытекало из наших первоначальных сведений об этих веществах и оно еще больше укрепилось при дальнейших экспериментальных исследованиях этих растворов. Тщательно проведенные Берлем, Остом и др. определения вязкости (см. стр. 245) над растворами нитро- и ацетилцеллюлозы в органических растворителях, а также и попытки Герцога¹ (см. также стр. 248) определить величину частичек в растворах при помощи метода диффузии не оставляли никаких сомнений в мицеллярном состоянии этих растворов. Как известно, на основании этих фактов раньше, а отчасти также и в последнее время, заключили, что целлюлоза состоит из больших молекул, величина которых, по видимому, идентична с величиной мицелл.²

¹ R. Herzog и D. Krüger, N. 13, стр. 1041 (1925).

² Ср. H. Staudinger, B. 59, стр. 3019 (1926).

В наши представления о растворах производных целлюлозы в органических растворителях криоскопические исследования ацетил- и метилцеллюлозы вносят существенное изменение, при чем наблюдается значительное изменение величины частиц, в зависимости от концентрации растворов.¹ Как уже было отмечено выше, при исследовании растворов соответствующих производных целлюлозы (см. стр. 268 и след.) эти свойства дериватов целлюлозы весьма характерны. Изучение этих растворов неожиданно указывает нам на способность производных целлюлозы образовывать гораздо более тонкие дисперсии. До настоящего времени лучше всего исследованы в этом отношении триацетилцеллюлоза, диацетилцеллюлоза (в форме технически важного продукта „целлита“), триметил- и триэтилцеллюлоза; все эти продукты исследованы только в одном растворителе — в ледяной уксусной кислоте. Однако, прежде всего необходимо выяснить вопрос о том, является ли данный опытный материал достаточным для решения важного вопроса о величине молекул производных целлюлозы. В этом отношении можно указать на тот факт, что ледяная уксусная кислота часто успешно применяется для определения величины молекулы в химии углеводов, так что является непонятным, почему криоскопическим методом нельзя пользоваться при исследовании производных целлюлозы, применяемых в наиболее чистой, часто кристаллической форме, и почему применение этого метода ведет к ошибочным заключениям.

Как уже было вкратце упомянуто в другом месте, вышеприведенные производные целлюлозы растворяются в ледяной уксусной кислоте, при концентрации в 0,1—0,6%, с величиной молекулы, равной молекуле замещенного глюкозана, при чем эта степень дисперсности достигается не сразу, но лишь по истечении нескольких часов.² Характерно, что этот раствор не является стабильным, но изменяется со временем, при чем величина молекул увеличивается, а пониженные точки замерзания уменьшается и, в заключение, становится равным нулю. Возможно, что после полного диспергирования молекулы снова соединяются в большие комплексы (коллоидные частички?).

Почему понижения точки замерзания являются меньшими, чем это соответствует диспергированию до величины молекулы глюкозана — решить трудно. При этом процессе может происходить диспергирование до равновеликих молекул, размеры которых всегда соответствуют понижению точки замерзания; однако, может иметь место и образование неоднородного раствора в том смысле, что наряду с частицами, диспергированными до величины молекулы глюкозана, имеются и частицы, которые не вызывают понижения точки замерзания, и являются повидимому маленькими кристаллитами (в том

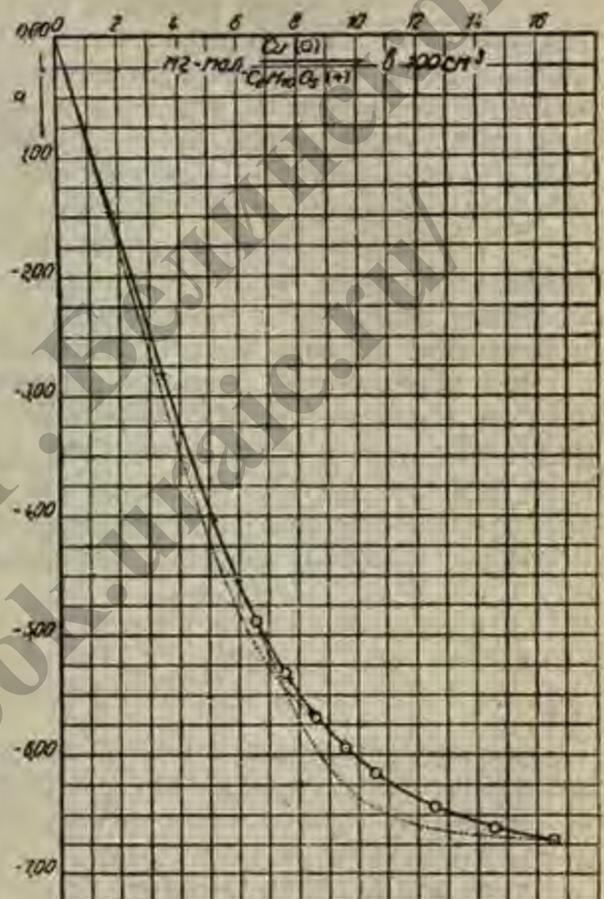


Рис. 99. Удельные вращения целлюлозы в швейцеровом реактиве.

¹ К. Hess и G. Schultze, A. 448, стр. 99 (1926); К. Hess, Koll. B. Ambronn-Festschr. 1926, стр. 95; К. Hess и R. Stahn, A. 450, стр. 33 (1920); К. Hess и G. Schultze, A. 455, стр. 81 (1927).

² Для исследования растворов криоскопическим путем в течение долгого времени пригоден предложенный нами вакуум-аппарат, см. A. 448, стр. 10 (1926); 455, стр. 93 (1927).

смысле, как это понимается в коллоидной химии). Очень большая неравномерность, которая имеет место не только при начале растворения, но и при процессах созревания раствора, не указывает, однако, с известной достоверностью на то, что изменяющимся понижением точки замерзания соответствуют растворы с различным химическим составом и различным молекулярным весом типа полимерных, легко переходящих друг в друга, форм глюкозана (как, например, $C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{18}H_{30}O_{15}$ и т. д.)¹ или типа стехиометрических продуктов высшего порядка; вероятнее допущение беспорядочно меняющихся соотношений между молекулярно и коллоидно растворимыми частицами, при чем в „молодых“ растворах при вышеприведенных концентрациях растворителя главная масса состоит из молекулярно-растворенных частиц. Эта степень дисперсности раствора сохраняется часто в течение нескольких дней и затем сразу, без определенной причины, раствор переходит в такое состояние, которое очевидно соответствует коллоидному раствору (молекулярные частицы соединяются при этом в коллоидные). Чем объясняется этот процесс реверсии — действием агрегационных сил кристаллографической решетки или другими силами, — до сих пор неизвестно. Возможно, что этот процесс того же характера, что и известный процесс старения коллоидных растворов (и в особенности процесс синерезиса). Максимальное понижение точки замерзания, повторно определенное, с большей степенью вероятности отвечает величине молекулы глюкозана и, в основном, может быть объяснено диспергированием производных целлюлозы в растворе до молекулярной величины.²

Это заключение, хорошо подтвержденное и дальнейшими опытами, полностью согласуется и с выводами, сделанными на основании исследования медноаммиачных растворов. Оба метода исследования, проведенные независимо друг от друга, указывают не только вообще на малую величину молекул целлюлозы или ее производных в растворах, но и на одну и ту же величину молекул — равную молекуле глюкозана.

г) О возможности сделать вывод о величине молекулы целлюлозы на основании исследования растворов целлюлозы и ее производных

Мы возвращаемся снова к вопросу о том, можно ли на основании изучения процессов, протекающих в растворах целлюлозы, делать заключения и о самой целлюлозе. Мы рассмотрим этот вопрос сначала применительно к медноаммиачным растворам.

Этот вопрос мы сможем решить положительно, если докажем, что целлюлоза, выделенная из раствора, химически идентична с природной целлюлозой волокна. Это можно доказать применением физико-химических методов исследования — сравнением удельных вращений производных исследуемого продукта с производными целлюлозы. В качестве препарата, полученного путем регенерации из медноаммиачного раствора, мы применили медноаммиачный шелк.

Несмотря на полное совпадение удельных вращений, предположению о химической идентичности целлюлозы волокна с осажденным продуктом противоречили данные рентгеноסקопии, так как между рентгенограммами медноаммиачного шелка и природного волокна существует некоторое различие, рентгенограмма медноаммиачного шелка идентична с рентгенограммой мерсеризованной целлюлозы. Это различие пытались раньше объяснить тем, что эти вещества

¹ См. замечания Н. Staudinger'a по этому вопросу, В. 59, стр. 3029 (1926).

² Подтверждением объяснения понижения точки замерзания молекулярным диспергированием вещества является сравнение максимальных понижений точки замерзания для триацетил- и триметилцеллюлозы. Вычисленный молекулярный вес равен 204 и 288. Разница в 84 лежит вне пределов ошибки опыта; на основании наблюдаемых максимальных понижений точки замерзания для метил- и ацетилцеллюлозы эта разница может быть полностью объяснена. В настоящее время проводятся опыты над сложными эфирами целлюлозы, в состав которых входят кислоты с большим молекулярным весом.

химически различны. Однако, это предположение было оставлено, исходя из интересных сравнений поглощения инфракрасных лучей натуральным волокном и мерсеризованной целлюлозой. Инфракрасные части спектра совпадают друг с другом (в пределах ошибки, обусловливаемой методом работы).¹ На основании этих данных Герцог пришел к выводу, что отличия в рентгенограммах мерсеризованной целлюлозы вызываются не химическими изменениями, так как препараты целлюлозы, этерифицированной с сохранением волокнистой структуры и снова омыленной, дают рентгенограмму, идентичную с рентгенограммой натурального волокна, в то время как препараты, обработанные совершенно так же, но растворенные в нейтральном растворителе, дают после осаждения рентгенограмму мерсеризованной целлюлозы.

Таким образом, попытка объяснить различие рентгенограмм химическими изменениями целлюлозы при ее растворении в медно-аммиачном растворе оказалась неправильной; выводы, сделанные на основании изучения медно-аммиачных растворов, можно поэтому перенести и на естественную целлюлозу волокон. Эти выводы, основанные на применении закона действия масс, сводятся к тому, что уже в натуральном волокне имеются молекулы целлюлозы $C_6H_{10}O_5$, так что целлюлозное волокно состоит из молекул $C_6H_{10}O_5$.

Учитывая, что в триметилцеллюлозе, так же как и в триацетилцеллюлозе, имеется химически неизменная целлюлоза, те же соотношения являются применимыми для целлюлозы и метилцеллюлозы, однако, до настоящего времени это не удалось доказать вполне определенно.

Все эти превращения основываются, кроме обычных реакций замещения или солеобразования, в значительной степени и на действии растворителей. В следующем разделе мы увидим, как все приведенные выводы о величине молекулы целлюлозы подтверждаются изучением процессов, протекающих при химическом разрушении целлюлозы.

Каким путем возможно, на основании изучения растворов дериватов целлюлозы, сделать выводы о растворах целлюлозы и о самой целлюлозе?

Необходимо отметить, что ацетил- и алкилцеллюлозы, молекулярно растворенные в ледяной уксусной кислоте, могут быть снова количественно осаждены из растворов с теми же химическими свойствами, которые имел препарат перед растворением. Принимая, что наблюдаемые максимальные понижения точки замерзания в ледяной уксусной кислоте действительно соответствуют диспергированию до молекул $C_6H_{10}O_5$, мы можем считать, что эти молекулы имеются и в твердом агрегатном состоянии, и что производные целлюлозы представляют собою продукты замещения глюкозана.

ТАБЛИЦА 56

Сравнение удельных вращений производных целлюлозы из хлопка и медно-аммиачного шелка

	Натуральн. целлюлоза волокна (хлопок)	Продукт регенерации из медно-аммиачн. раствора (медно-аммиачный шелк)
Триацетат		
$[\alpha]_D^{20}$ в хлороформе	- 22,0°	- 22,3°
" в пиридине-ацетоне (4:1)	- 27,8	- 28,0
Триметилат ²		
$[\alpha]_D^{20}$ в хлороформе	- 4,3	- 4,3
" в пиридине	- 5,0	- 5,1
" бензоле	- 18,5	- 18,6
" воде	- 18,4	- 18,4
" ледяной уксусной к-те	- 9,8	- 9,8
Триэтилат ³		
$[\alpha]_D^{20}$ в хлороформе	+ 24,4	+ 24,3
$[\alpha]_D^{20}$ в пиридине	+ 49,3	+ 49,1
" бензоле	+ 25,8	+ 25,9
" лед. уксусной к-те	+ 12,0	+ 11,7

¹ R. Herzog и G. Laski, Ph. Ch. 121, стр. 136 (1926); Herzog, B. 60, стр. 602 (1927).

² K. Hess и H. Pichlmaier, A. 450, стр. 37/38 (1926).

³ Определенное при 0°.

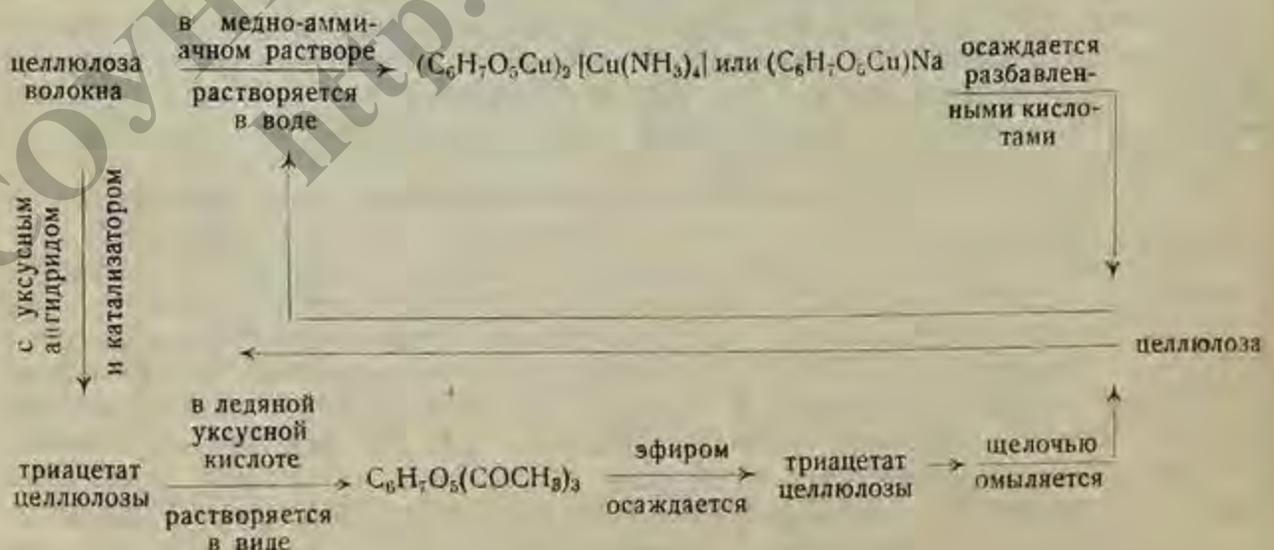
⁴ K. Hess и A. Müller, A. 455, стр. 212 (1927).

ТАБЛИЦА 57

Сравнение целлюлозы, регенерированной из ацетилцеллюлозы (до и после ее молекулярного растворения в ледяной уксусной кислоте) с естественной целлюлозой волокна (хлопок)

	$[\alpha]_{425,8}^{20}$ в медноаммиачном растворе ¹	Триацетат ²	Диацетат ³
Естественная целлюлоза волокна (очищенный линтер)	-3,39° до -3,42°	$[\alpha]_D^{18} = -22,6^\circ$ (в хлороформе) $[\alpha]_D^{18} = -28,3^\circ$ (в пиридине-ацетоне, 4:1)	$[\alpha]_D^{18} = -4^\circ$ (в хлороформе-спирте, 9:1) $[\alpha]_D^{18} = -20,7^\circ$ (в пиридине-ацетоне 4:1)
Целлюлоза, полученная омылением триацетата	-3,40°		
Целлюлоза, полученная омылением диацетата .	-3,44°		
Целлюлоза после молекулярного диспергирования триацетата в ледяной уксусной кислоте	-3,38°	$[\alpha]_D^{18} = -22,9^\circ$ (в хлороформе) $[\alpha]_D^{18} = -28,9^\circ$ (в пиридине-ацетоне 4:1)	$[\alpha]_D^{18} = -4,22^\circ$ (в хлороформе-спирте, 9:1) $[\alpha]_D^{18} = -19,7^\circ$ (в пиридине-ацетоне 4:1)
Целлюлоза после молекулярного диспергирования диацетата в ледяной уксусной кислоте	-3,46°		

Если мы хотим далее выяснить вопрос, в каком отношении находятся производные целлюлозы к самой целлюлозе, то для этого необходимо исследовать препараты, получающиеся при отщеплении соответствующих групп из ее эфиров. Так как алкильные группы нельзя удалить из алкилцеллюлозы без значительного разрушения самой целлюлозы, то для решения этого вопроса можно использовать только ацетилцеллюлозу.



¹ 10 мг моль $Cu(OH)_2$, 4 мг моль $C_6H_{10}O_5$ и т. д. в 100 см³ раствора.

² K. Hess и G. Schultze, A. 455, стр. 92 и след. (1927).

³ Напр., препарат, описанный в A. 444, стр. 281, отдел В (1925); A. 455, стр. 99/100 (1927).

Ацетилцеллюлоза, осторожно омыленная 2-н. раствором NaOH в метиловом спирте, дает целлюлозу, удельное вращение которой (определенное в медно-аммиачном растворе при обычных условиях) в основном совпадает с натуральным целлюлозным волокном (ср. таблицу 57).

Из этих данных вытекает, что эти ацетаты представляют собою химически неизменные ацетаты целлюлозы и что результаты, полученные при молекулярном диспергировании ацетата в ледяной уксусной кислоте, соответствуют выводам, сделанным на основании применения закона действующих масс. Регенерированную целлюлозу можно снова этерифицировать уксусным ангидридом в присутствии катализаторов до триацетата целлюлозы. Эти соотношения можно изобразить на вышеприведенной схеме (стр. 394).

4. Связь ацетолиза со строением целлюлозы

Так как и здесь детально исследована только одна реакция, то для окончательного ответа о значении химизма реакции разрушения целлюлозы для выяснения вопроса строения желательного собрать значительно более обширный материал. Единственной реакцией разрушения целлюлозы, которая до настоящего времени настолько проработана, что может быть использована для разрешения вопроса о строении целлюлозы, является ацетолиз.

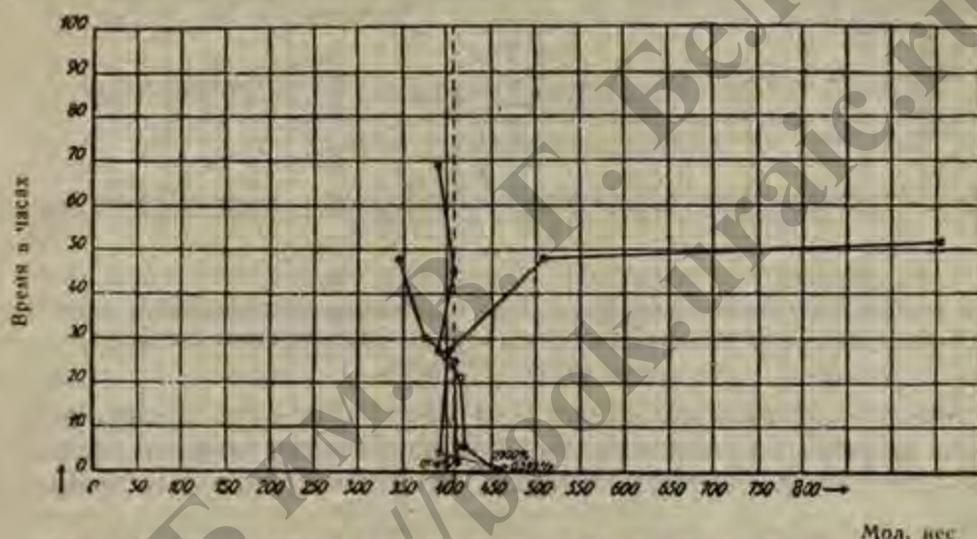


Рис. 100. Определение молекулярного веса гексаметилабиозана в ледяной уксусной кислоте (обратить внимание на максимальную степень дисперсности продукта).

В то время как раньше являлось общепринятым, что образование конечных продуктов ацетолиза (октаацетата целлобиозы и пентаацетата глюкозы) связано с образованием большого числа промежуточных продуктов различного молекулярного веса, при чем с течением реакции целлюлоза, состоящая из почти бесконечно большого числа глюкозных остатков, разрушается до полиоз с меньшим молекулярным весом, непрерывно отщепляя глюкозные группы, в настоящее время, в свете новейших исследований, этот процесс объясняется совершенно иначе.

Промежуточные продукты, образующиеся при этой реакции и называемые ацетатами декстринов (их внешние свойства приводились для подтверждения старой точки зрения), оказались смесями сравнительно небольшого числа химических соединений. В зависимости от соотношения компонент в смеси (эти компоненты очень трудно отделить друг от друга) получают продукты, обладающие различной растворимостью, вязкостью растворов, различной восстановительной способностью и т. д. После того как уже Вельтциен и Зингер¹ предварительно выяснили, что „декстрины“ состоят из небольшого числа компонент, удалось, после детальной и трудной работы,² изоли-

¹ W. Weltzien и R. Singer, A. 443, стр. 87 (1925).

² K. Hess и H. Friese, A. 450, стр. 40 (1926); A. 456, стр. 38 (1927); дальнейшие работы еще не опубликованы.

ровать и получать в чистом виде компоненты, образующие целлюлозодекстрины. Этими компонентами в большинстве случаев являются ацетаты целлобиозы, преимущественно ацетат глюкозы и гексаацетилбиозан; кроме того, в зависимости от степени ацетализа, образуется ацетат целлюлозы и продукт, не выделенный еще в чистом виде и названный Остом изоцеллобиозой. Таким образом, процесс ацетализа не подтверждает точки зрения о высокомолекулярном строении целлюлозы.

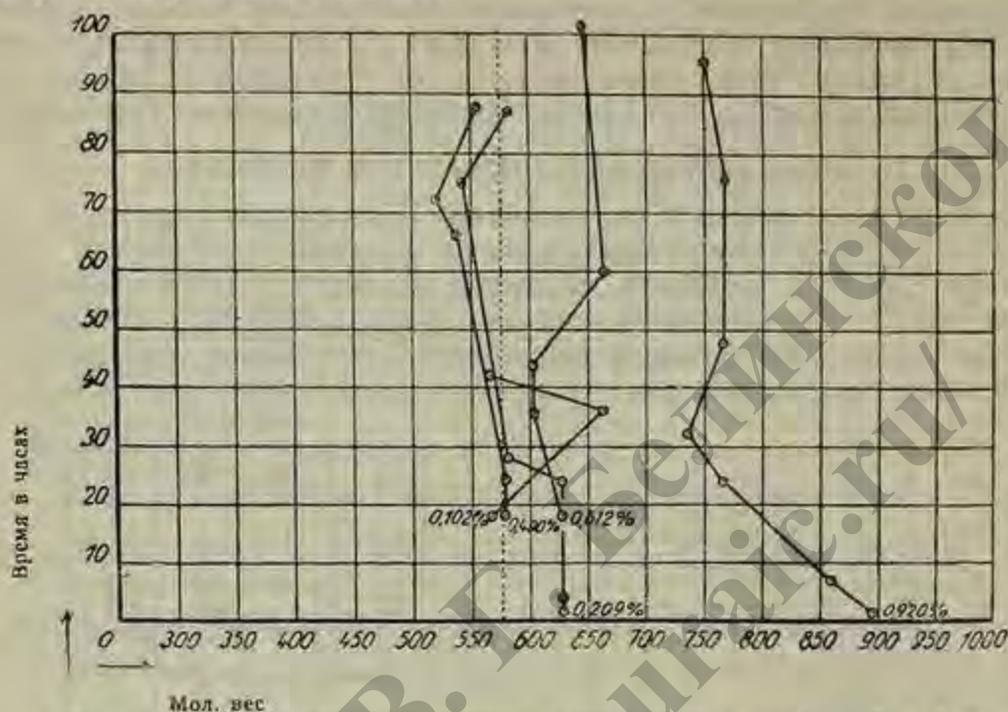


Рис. 101. Определение молекулярного веса гексаацетилбиозана в ледяной уксусной кислоте (обратить внимание на максимальную степень дисперсности продукта).

Так как биозан является исходным продуктом при образовании целлобиозы, а также и одновременно образующихся изоцеллобиозы и глюкозы, то мы должны, прежде всего, выяснить строение биозана и сравнить его с целлюлозой.

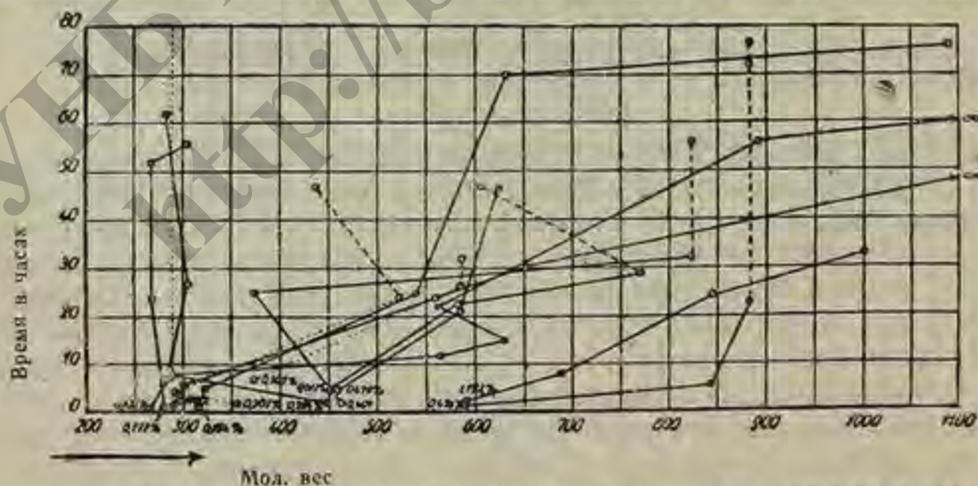


Рис. 102. Определение молекулярного веса триацетилцеллюлозы в ледяной уксусной кислоте (обратить внимание на максимальную степень дисперсности продукта).

Для этой цели можно применить криоскопические определения молекулярных весов ацетатов и метилатов целлюлозы и биозана. На рис. 100 и 101 и соотв. 102 и 103 приведены для сравнения криоскопические исследования этих производных. Как видно из этих данных, производные биозана растворяются только до образования частичек $C_{12}H_{20}O_{10}$, даже и при тех концентрациях ледяной уксусной кислоты, при которых производные целлюлозы диспергируются пол-

ностью (при растворении) до молекул $C_6H_{10}O_5$. На основании этого характерного противоречия можно заключить, что ацетат биозана, образующийся при ацетоллизе, представляет собою соединение, которое уже больше не диссоциирует в ледяной уксусной кислоте и которое обладает, повидимому, вдвое большей молекулой, чем ацетилцеллюлоза или целлюлоза. Это предположение о существовании устойчивого биозана, т. е. соединения, в котором два глюкозных остатка соединены при помощи кислородного мостика, под-

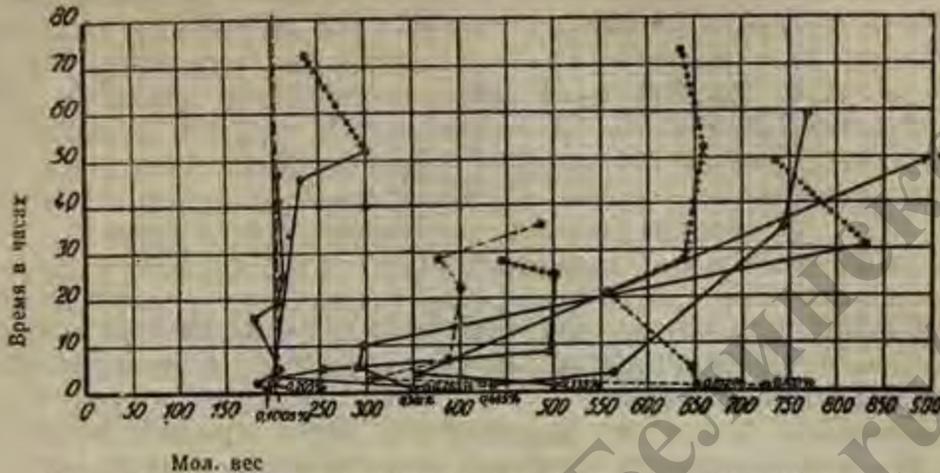
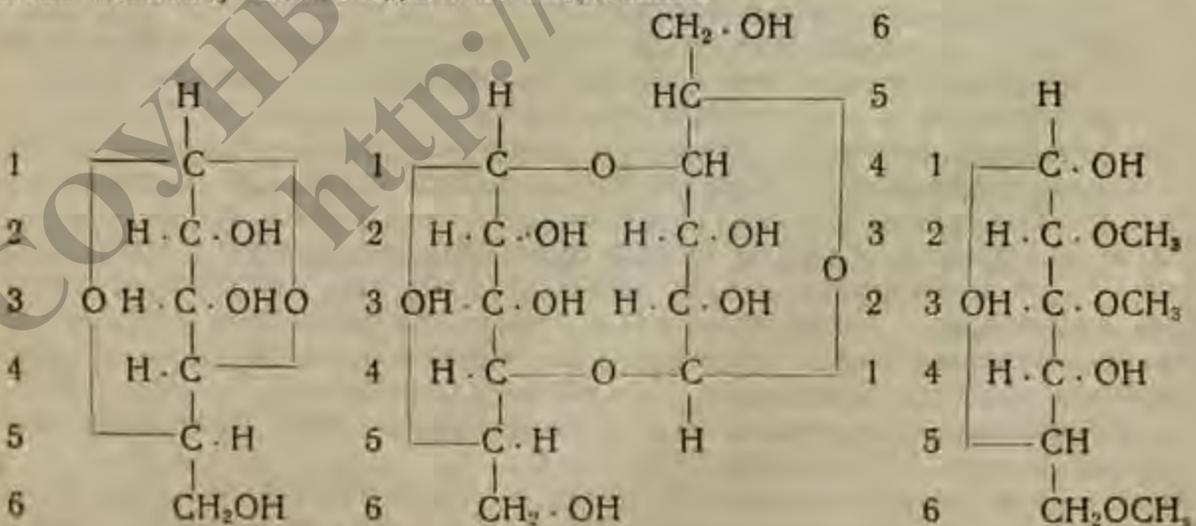


Рис. 103. Определение молекулярного веса триметилцеллюлозы в ледяной уксусной кислоте (обратить внимание на максимальную степень дисперсности продукта).

тверждается определением молекулярного веса ацетатов в феноле и метилатов в воде.

Для выяснения отношения биозана к целлюлозе необходимо, кроме того, отметить, что метилаты переходят при гидролизе в 2, 3, 6-триметилглюкозу. Гексаметилбиозан является настоящим полимером триметилцеллюлозы, при чем такого же рода полимеризацию можно предположить (при условии, что при метилировании не происходит перемещения кислородных мостиков или других вторичных изменений) и для самих углеводов. Процесс может протекать по одной из следующих схем,¹ при чем формула биозана является, само собой понятно, только одной из возможных:



¹ В этих формулах не учитываются пространственные условия, в частности для выяснения строения целлюлозы и биозана является нерешенным важный вопрос, каким образом кольца связываются с атомами С, находится ли гидрофурановое кольцо в α - или β -положении и т. д. Ср. стр. 400 и след.

значительно меньшей способностью к ассоциации (ср. рис. 100 и 101), напр., процессы старения в растворах биозана выражены очень слабо, и только в более концентрированных растворах наблюдаются меньшие понижения точки замерзания, чем это соответствует молекулярному раствору. Производные тригексозана вообще не показывают, на основании произведенных опытов, явлений ассоциации, или во всяком случае они выражены еще в значительно более слабой степени, чем у производных биозана. Необходимо также отметить, что способность свободных углеводов к растворению и к диспергированию в водных растворах увеличивается с увеличением степени полимеризации. В то время как целлюлоза и биозан не могут быть молекулярно растворены в воде, тригексозан легко растворяется в воде с величиной молекул $C_{13}H_{30}O_{15}$. Биозан растворяется в щелочи значительно легче, чем целлюлоза: в то время как целлюлоза заметно растворяется только в концентрированных щелочах (регенерированная целлюлоза растворяется и в 8% NaOH), биозан хорошо растворяется уже в 4% щелочи.

Если рассмотреть формулы строения этих трех углеводов и сравнить растворимость этих продуктов, то во всяком случае можно прийти к выводу, что с увеличением числа звеньев в кольцах — способность углеводов к ассоциации уменьшается, а растворимость их увеличивается:



Более старые формулы строения целлюлозы трудно согласовать с вышеприведенными опытными данными. Из рассмотрения свойств биозана и тригексозана, которые по своему строению очень близко подходят к тем формулам, которые были предложены для целлюлозы, с одной стороны, Каррером (ср. XII, стр. 378), а с другой стороны — Ирвином и Хирстом (ср. XI стр. 378), вытекает, что целлюлоза не может иметь той формулы, какая приписывается ей этими исследователями. Если криоскопические определения молекулярных весов производных целлюлозы, а также производных других, родственных с целлюлозой углеводов (такие определения были произведены за последние годы в большом количестве) являются принципиально применимыми для определения величины молекулы целлюлозы (а для скептицизма в этой области нет никаких оснований), то для объяснения строения целлюлозы остаются пригодными только те формулы, из которых вытекает образование при ее гидролизе только 1 молекулы d-глюкозы.

¹ Положение кислородных мостиков в формуле тригексозана является еще более сомнительным, чем в биозане, т. к. вопрос об отношении тригексозана к полисахаридам (биозам и тригексозам) еще совершенно не выяснен.

решения вопроса, идентичны ли другие триметилангидрогексозы,¹ дающие при гидролизе 2, 3, 6-триметилглюкозу, с триметилцеллюлозой.

Если выводы о глюкозной природе целлюлозы являются правильными, то она должна быть изомерна с некоторыми уже известными ангидридами глюкозы, напр. с левоглюкозаном, который получается при пирогенетическом разложении целлюлозы. Левоглюкозан является глюкозаном (1,5) (1,6), при чем кислородный мостик (1,6) находится в β -положении к C_1 -атому (XVII). Согласно нашей точке зрения, левоглюкозан образуется из целлюлозы путем изомеризации. Однако, до настоящего времени у нас нет данных для объяснения того факта, что левоглюкозан, так же как и другие глюкозаны, имеет столь отличные от целлюлозы физические свойства; эти различия трудно объяснить лишь другим положением кислородных мостиков.

В заключение необходимо сделать и другие существенные выводы. Исследования лишенина,² картофельного крахмала,³ гликогена⁴ и инулина⁵ показали, что производные этих углеводов молекулярно диспергируются в органических растворителях (напр. в ледяной уксусной кислоте и феноле) до глюкозана. Поскольку картофельный крахмал и гликоген являются, повидимому, химически идентичными продуктами, а лишенин еще не выделен, как химически однородный продукт, то этим подтверждается правильность наших заключений о существовании изомерных глюкозанов с различными физическими и химическими свойствами и таким образом получается возможность распространить эти выводы и на область химии целлюлозы. Большой интерес представляет выяснение в ближайшем будущем противоречий между выводами из ряда исследований в области углеводов, дающих мицеллярные растворы.

Во всяком случае, для разрешения этих вопросов и в области химии целлюлозы желательно тщательное синтетическое изучение глюкозанов.

¹ При этом можно подумать о триметил-ангидроглюкозе со свободной альдегидной группой.
² K. Hess и G. Schultze, A. 448, стр. 106 (1926).
³ H. Bergmann и E. Knehe, A. 452, стр. 141 (1927); M. Bergmann, E. Knehe и E. v. Zippmann, A. 458, стр. 93 (1927).
⁴ K. Hess и R. Stahn, A. 455, стр. 115 (1927).
⁵ K. Hess и R. Stahn, A. 455, стр. 104 (1927); ср. также M. Bergmann, E. Knehe и E. Lippmann, A. 458, стр. 94 (1927).

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ И НАБУХАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И. К А Ц. АМСТЕРДАМ

А. Анизотропия целлюлозы

Можно считать бесспорно установленным, что целлюлоза оптически анизотропна. Основными в этой области являются работы ботаника Нэгели. Среди различных опубликованных им работ и книг особое значение имеет для анизотропии целлюлозы написанная им совместно с Швенденером книга: „Микроскоп“.¹ Еще более ранние исследователи наблюдали и описали двойное лучепреломление клеточных стенок, волокон и т. п. Нэгели же не только значительно расширил эти наблюдения, но и объединил их в созданную им мицеллярную теорию. В то время еще не хватало подходящих методов исследования, необходимых для того, чтобы глубже проникнуть в эти явления и лучше обосновать гипотезу Нэгели. В настоящее время, благодаря успехам науки, когда подобные методы уже выработаны, исследования Нэгели приобретают все большее значение. Оказалось, что он объяснил правильно со свойственной ему тонкой интуицией многое из того, что только сейчас удалось доказать. Согласно Нэгели „организованные вещества“ — целлюлозные волокна и целлюлозные мембраны, крахмал и вещества животного происхождения, обладающие двойным лучепреломлением — состоят из субмикроскопических анизотропных частичек, которые он назвал мицеллами.² Анизотропные свойства вещества зависят от свойств самой мицеллы.³ Свое предположение он обосновывает следующим образом: „Организованные вещества ведут себя в различных отношениях существенно иначе, чем неорганизованные: их оптические свойства (в поляризованном свете) не зависят, в противоположность неорганизованным веществам, от изменений расстояний между мельчайшими частицами, происходящих под действием давления, движения или какого-нибудь вещества, вызывающего набухание; оптические свойства остаются постоянными даже в случае, если изменения во много раз превышают первоначальное расстояние. Волос, лубяное волокно и т. п. можно по желанию изгибать или растягивать, не изменяя характера их окраски (в поляризованном свете), в то время как, например, даже при малейшем изгибе тонкой стеклянной трубочки появляется окраска, соответствующая измененному расстоянию между атомами. Подобным же образом набухание мембраны в серной кислоте или в медноаммиачном растворе также не вызывает изменения ее оптических свойств, хотя толщина увеличивается, может быть, в пять раз, в то время как длина и ширина увеличиваются лишь незначительно. Из этого следует, что указанные оптические явления связаны с теми группами молекул, которые мы назвали мицеллами и не зависят ни от расстояния между молекулами, ни от напряжений, которые испытывают

¹ C. v. Naegeli, Die Stärkekörner, Цюрих, (1858); C. v. Naegeli и S. Schwendener, Das Mikroskop, 2 изд. Лейпциг (1877); C. v. Naegeli, Theorie der Gährung, Мюнхен (1879), а также большое количество более мелких работ.

² Недавно Р. Зигмонди предложил [Ph. Ch. 124, 149 (1926)] различать термины „мицелла“ и „мицелла“. „Мицелла“ есть отдельная субмикроскопическая и анизотропная частица в смысле Нэгели, „мицелла“ — электрически заряженная частица, окруженная ионами. В дальнейшем я буду придерживаться этой терминологии.

³ Das Mikroskop, стр. 354.

и эти молекулы. Каждый отдельный мицелл проявляет себя как маленький кристалл,¹ и, если отдельные силы действия складываются, то результирующая интерференционная окраска усиливается по мере увеличения числа мицелл, через которые должен пройти световой луч и становится тем интенсивнее, чем больше мицелл приходится на единицу поверхности микроскопического изображения.⁴

Своеобразное расположение оптических осей эластичности по отношению к внешней форме (их положение характерно для каждого объекта), чередование более сильно и более слабо анизотропных слоев и т. п. объясняется простейшим образом расположением, анзодиаметрической формой или величиной мицелл. „Все до сих пор исследованные организованные вещества имеют то общее, что одна из трех осей эластичности расположена радиально,² очевидно от того, что оптические оси мицелл всегда расположены радиально или тангенциально. Связь оптического эллипсоида эластичности с чередованием слоев объясняется так же легко, как и тот факт, что направления спайности в организованных веществах совпадают с осями оптического эллипсоида эластичности. Все эти факты было бы трудно объяснить другим способом.

К свойствам подобного организованного вещества, построенного из двойкопреломляющих мицелл, принадлежит также по мнению Нэгели его способность набухать. Во время набухания тонкий слой воды обволакивает каждый отдельный мицелл; благодаря этому мицеллы отдаляются друг от друга, твердое вещество увеличивается в объеме и набухает. Рис. 104, взятый из книги „Зерна крахмала“, изд. 1858 г., показывает схематически внедрение воды согласно взглядам Нэгели. Мицеллы изображены до некоторой степени, но не совсем изодиаметричными и связаны друг с другом только силами сцепления (следствие молекулярного притяжения). Притяжение между отдельными мицеллами остается еще достаточно сильным и на некотором расстоянии, когда вокруг каждого мицелла образовалась уже заметная водяная оболочка. „Вода, которая смачивает набухающее вещество, проникает только между мицеллами, но не внутрь мицелл.“³ Различная величина набухания в различных направлениях в организованных веществах объясняется ориентированием, различной плотностью расположения и различной величиной мицелл.

Слой и полосы в мембранах, вообще в организованных веществах, могут быть лишь следствием чередования большего и меньшего содержания воды. В областях, насыщенных водой, мицеллы должны иметь меньший размер, чем в более плотных.⁴

„Если слои мицелл расположены концентрически, то противоположность между радиальным и тангенциальным направлением вызывает напряжения, которые постепенно нарастают вплоть до образования трещин.“⁵

Установлено, что подкисленная или слабо щелочная вода проникает внутрь в несколько большем количестве, чем чистая вода, поэтому вещества, лежащие в воде, ведут себя в отношении разведенных растворов так же, как сухое вещество в отношении воды; они сильнее набухают после прибавления слабой

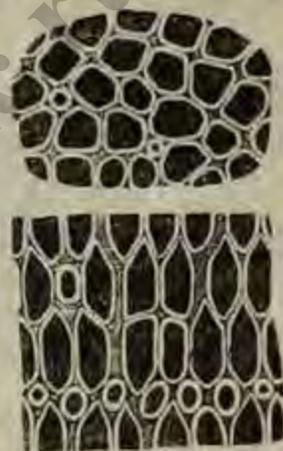


Рис. 104. Схема мицеллярного строения и проникновения воды для набухающих веществ по Нэгели (1858).

¹ Разрядка И. Кэца.

² О различном расположении оптических осей в отношении внешней формы у отдельных растительных организованных объектов, как то волокон и т. п., см. в книге Naegeli и Schwendener, Das Mikroskop, стр. 357; см. также Н. Амбрози и А. Фрей, Polarisationsmikroskop, Лейпциг (1926).

³ Das Mikroskop, стр. 424.

⁴ Das Mikroskop, стр. 433.

⁵ Das Mikroskop, стр. 429.

кислоты или щелочи и вновь сокращаются при промывке чистой водой. В некоторых случаях, напр., у крахмальных зерен тропических эмфорбий, это явление бросается даже в глаза.

Более сильные кислоты и щелочи, а также медноаммиачный раствор ведут себя совершенно иначе. Набухшее вещество теряет способность сокращаться до первоначального объема после удаления при промывке вещества, вызвавшего набухание. Набухшее вещество претерпело изменения мицеллярной структуры, которые повидимому заключаются в том, что мицеллы разделились на более мелкие¹.

Этих цитат достаточно, чтобы показать, как разнообразны явления, которые Нэгели может объяснить своей мицеллярной теорией и связать с оптической анизотропией, а также насколько остроумно она была разработана.

В дальнейших работах Нэгели всюду считает мицеллы частицами, состоящими из многих молекул. В своей первой большой работе (1858 г)² Нэгели их еще считает большими молекулами. Только позднее он решился принять их за полимолекулярные, кристаллоподобные частицы. Какое же из обоих представлений правильно? В следующей главе мы увидим, что этот вопрос актуален еще и в настоящее время и не может считаться окончательно разрешенным. В то время химия еще не была достаточно развита, чтобы ставить эти вопросы достаточно категорично. Только сейчас это начинает становиться возможным.

Несмотря на глубину взглядов Нэгели, они отнюдь не разделялись всеми исследователями. Эбнер,³ который исследовал главным образом анизотропию животных тканей, отрицал существование двоякопреломляющих мицелл в организованных веществах. По его мнению эта анизотропия является анизотропией внутренних напряжений; она основана на том, что в этих веществах существуют напряжения, и молекулы их в различных направлениях различно удалены друг от друга. Без этих напряжений они были бы обычными изотропными веществами. Эбнер также привел веские аргументы в пользу своей гипотезы и подробно разработал ее на основании многочисленных опытных данных. Его теория казалась в то время весьма приемлемой.

Тот факт, что одни и те же явления оптической анизотропии могли быть хорошо объяснены двумя совершенно различными теориями лишил обе теории в большой мере их убедительности. Нехватало методов исследования, которые помогли бы разрешить этот вопрос. Я вспоминаю, что когда я в 1911 г. впервые должен был написать реферат на эту тему, противоречия между обеими теориями и невозможность выбора между ними показались мне столь запутывающими, что мне было трудно отличить необходимое от произвольного.

Впоследствии Амбронн пытался подкрепить мицеллярную теорию рядом остроумных опытов. С этой целью он предпринял исследования о дихроизме окрашенных волокон⁴ и о различии между собственным двойным лучепреломлением и двойным лучепреломлением палочек.⁵ Но из-за отсутствия действительно бесспорного метода исследования опыты эти также не были особенно убедительными. Только теперь, когда мы имеем подобный метод в рентгено-спектрографии — см. следующую главу — остроумие этих опытов и важность их результатов вызывают всеобщее удивление.

Непонятый современниками, лишь очень поздно увидевший признание со стороны товарищей,⁶ при праздновании 70-летия со дня рождения, Амб-

¹ Das Mikroskop, стр. 427.

² Die Stärkekörner, стр. 341, 356 и след.

³ v. E b n e r, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisierter Substanzen, Лейпциг (1882).

⁴ Wied. Ann., 34, 340 (1888); Bot. 6, 226 (1888); 7, 103 (1889); S. Sächs. 40, 613 (1896); Gött. Nachr. d. math.-phys. Kl. 1919, стр. 299.

⁵ См. напр. H. A m b r o n n, Gött. Nachr. d. math.-physik. Kl. 299 (1919). Очень хорошие рефераты у A. M ö h r i n g, Zt. f. Wiss. u. Ind. 1, 51 (1922); H. A m b r o n n u. F r e y, Polarisationsmikroskop (1926).

⁶ Koll. B. A m b r o n n-Festschrift (1926).

рон и сейчас остается для всех, кто работает в области анизотропии набухающих веществ, руководителем в их исследованиях. Как когда-то Нэгели, так позднее Амбронн предугадал правильно многое из того, что теперь можно доказать при помощи точных методов.

Различие между собственным двойным лучепреломлением и двойным лучепреломлением палочек требует несколько более подробного объяснения. О. Винер¹ показал, что вещество, состоящее из изотропных частичек, также может показывать явления анизотропии, если оно состоит из параллельно направленных палочек, длина которых мала по сравнению с длиной волны применяемого света. В этом случае вещество ведет себя как положительный одноосный кристалл (оптическая ось параллельна оси пластинки). Степень анизотропии зависит в первую очередь от разницы коэффициентов лучепреломления палочек и промежуточного вещества. Если палочки и промежуточное вещество имеют одинаковое лучепреломление, система становится изотропной. Пропитывая систему жидкостями с различными коэффициентами лучепреломления, можно определить концентрацию, при которой двойное лучепреломление (положительное) имеет минимальное значение и установить, обладает ли еще вещество анизотропными свойствами и является ли анизотропия положительной или отрицательной. Остающееся двойное лучепреломление Амбронн называет собственным двойным лучепреломлением и считает его доказательством правильности мицеллярной теории. Теория Нэгели предусматривает подобные явления.

Для целлюлозных волокон, напр., для волокон рами было установлено положительное лучепреломление, для нитрованных² или ацетилованных³ волокон, полученных без потери волокнистого строения — отрицательное лучепреломление. После омыления волокна вновь приобретают положительное лучепреломление. Сохранение волокнистого строения при этерификации и омылении этих целлюлозных производных постоянство в перемене знака собственного двойного лучепреломления при всех превращениях можно объяснить лишь предполагая, что мицеллярная теория правильна и сами мицеллы обладают двойным лучепреломлением. Впрочем надо заметить, что параллельное расположение молекул (в жидком или газообразном состоянии) также ведет к анизотропии. Подобное параллельное расположение получается, напр., под влиянием электрических или магнитных сил. При этом оказывается, что молекулы в зависимости от строения не только могут поляризоваться в различной степени, но даже при одинаковой степени параллелизации могут обладать анизотропией в различной степени.⁴ Поэтому анизотропия мицелл не является доказательством их кристалличности. Если они являются большими молекулами, то их ориентирование также может вызвать анизотропию.

Наконец, нужно еще отметить, что целлюлозные волокна имеют в направлениях параллельном и перпендикулярном к направлению оси волокна не только различные коэффициенты лучепреломления, но, аналогично, и различные диэлектрические постоянные и коэффициенты магнитной проницаемости. Если существует настоящее собственное двойное лучепреломление, то оно, конечно, должно проявляться не только в оптических, но также в электрических и магнитных свойствах.

Тот, кто хочет подробнее узнать о современном состоянии вопроса об анизотропии набухающих веществ, найдет подробный обзор в монографии

¹ S. Sachs, 61, заседание 19 июля (1909); S. Sachs, 32, N 6 (1912).

² H. Ambronn. Дисс. Лена (1914). Уже Нэгели знал о перемене знака двойного лучепреломления при нитровании.

³ A. Möhring, Zt. Wiss. u. Ind. I, 70 (1922). Моринг описывает в этой, к сожалению, мало доступной работе открытый им способ очень осторожного дезацетилирования: обработка обычным водным желтым раствором сернистого аммония (подобно денитрированию). Механизм этого омыления до сих пор трудно объяснить.

⁴ Сопоставление этих явлений и влияния химического строения см., напр., у S. Smiles и R. Herzog, Chemische Konstitution und Physikalische Eigenschaften, изд. Дрезден (1914).

Амбронна и Фрея¹ (1926) и в статье Фрея² за 1926 г. Много нового приведено также в *Ambrohn-Festschrift* из *Kolloidchemische Beihefte* (лето 1926 г.). Эта тема затронута здесь лишь кратко.

Б. Является ли целлюлоза кристаллическим веществом?

Джилльсон³ первый нашел (в 1893 г.) экспериментальное подтверждение кристаллического строения целлюлозы. Он делал микроскопические срезы растительных волокон, напр. паренхимы корня *Raphanus sativus* (редиски) или *Beta vulgaris* (свеклы), удалял клеточное содержимое 1—2% раствором едкого кали или раствором гипохлорита, затем извлекал жиры эфиром и клал обработанные подобным образом срезы на 12 часов в хорошо закрытый сосуд с медноаммиачным раствором. Затем после сливания медноаммиачного раствора медь постепенно вымывалась аммиаком до полного обесцвечивания среза. Наконец, препараты промывались дистиллированной водой и в случае необходимости осветлялись обработкой разбавленной соляной или уксусной кислотой. После подобной обработки под микроскопом заметны скопления кристаллов с радиальными полосами; Джилльсон принимает их за кристаллизованную целлюлозу. Эти кристаллы образуют звездоподобные агрегаты, сфериты, расположенные чаще всего у стенок клеток. Они нерастворимы в разбавленных кислотах и щелочах, зато растворяются в медноаммиачном растворе. Хлорцинкиодом они окрашиваются в сине-фиолетовый цвет, конго-красным — в интенсивно красный цвет. На основании перечисленных реакций, это, очевидно, кристаллы целлюлозы. В поляризованном свете эти сфериты показали типичный поляризационный крест радиально расположенных скоплений кристаллов. На рис. 105 изображен подобный препарат Джилльсона.⁴ По наблюдениям К. Гесса это изображение особенно удачно.



Рис. 105. «Кристаллическая целлюлоза» по Джилльсону.

Приведенные исследования кажутся довольно убедительными и они были подробно описаны в наиболее известных учебниках по ботанике. Правда, необходимы еще более точные доказательства того, что выделившийся осадок действительно состоит из кристаллической целлюлозы, но все же приходится удивляться, что химики не заинтересовались этим вопросом. Раньше для этого не доставало убежденности, что анизотропия мицелл зависит от их кристалличности. Анизотропия казалась необъяснимой и никого не увлекало дальнейшее ее исследование.

Только значительно позднее и в совершенно другой плоскости вновь был поставлен вопрос о кристаллической природе целлюлозы. После того как (в 1916 г.) рентгеноскопия настолько развилась, что Дебай и Шерер сделали возможным успешное просвечивание (в монохроматическом рентгеновском свете) порошкообразных веществ, в 1917 г. Амбронна на основании своих исследований о собственном двойном лучепреломлении впервые высказал предположение, что целлюлоза, как кристаллическое вещество, должно дать линей-

¹ *Polarisationsmikroskop*, 5 изд., *Kolloidforschungen in Einzeldarstellungen*, изд. R. Zsigmondi, Лейпциг (1926).

² A. Frey, *Der heutige Stand der Micellartheorie*, Bot. 44, 564 (1926); см. также реферат C. Steinbrinck, Biol. Zbl. 45, 1 (1925).

³ E. Gilson, *La Cellule* 9, 337 (1893); D. Johnson, Bot. Gaz. 20, 16 (1895); E. Love, *J. New-York microsc.* 10, 70 (1894).

⁴ H. Molisch, *Mikrochemie der Pflanze*, G. Fischer, Jena, 2 изд., стр. 333 (1921).

ную рентгенограмму в монохроматическом свете.¹ Шерер исследовал целлюлозу по этому методу, но в начале не нашел ожидаемой линейной спектрограммы.² Вскоре Шерер вновь взялся за исследование, при чем на этот раз ему удалось доказать существование отчетливой линейной диаграммы для волокна рами.³ Это было решающим открытием в области исследования целлюлозы; выявились новые необычайно богатые возможности. Исследования Шерера были опубликованы лишь 1—2 года спустя в 3 изд. „Коллоидной химии“ Р. Зигмонди,⁴ которая появилась в печати в сентябре 1920 г. Волокна целлюлозы, разрезанные на мелкие кусочки, или в разрыхленной форме, давали линейную спектрограмму того же типа, как и другие кристаллические вещества, но с широкими интерференционными полосами (еще Шерер объяснил это субмикроскопической величиной кристаллитов).

При изучении параллельных волокон рами, в которых (на основании анизотропии) мицеллы должны лежать почти параллельно оси волокон (см. стр. 438), он наблюдал диаграмму, которая в настоящее время считается типичной для волокон и дал хорошую фотографию этой диаграммы, которую я привожу (рис. 106). Он пишет об этой диаграмме: „Интерференционные линии оказываются разорванными при параллельном расположении волокон. Мы уже не имеем здесь снимка с „беспорядочно ориентированными частицами“; при беспорядочном расположении существует полная симметрия вокруг первичного луча, и мы можем сделать замечательный вывод, что отдельные кристаллики расположены в волокне ориентированно“. Таким образом уже в 1920 г. Шерер дал правильное объяснение диаграмме волокна.



Рис. 106. Рентгеноспектрограмма параллельных волокон рами по Шереру (1918—1920 г.).

Диаграмма является типичной диаграммой волокна; на ней отчетливо видно отсутствие (соотв. слабость) всех периферических интерференций, характерное для целлюлозы и всех других „высокомолекулярных“ веществ.

Далее Шерер пишет: „Мы подтверждаем, следовательно, прекрасные оптические исследования Амбронна, который нашел, что двойное лучепреломление волокна рами складывается из двойного лучепреломления палочек и собственного двойного лучепреломления. Лучепреломление палочек зависит от ориентированного положения отдельных частиц, от собственного лучепреломления, от того, что мы имеем дело с кристаллическими частицами, которые сами обладают двойным лучепреломлением“.

В то же время Р. Герцог со своим сотрудником Янке⁵ под влиянием первоначального неуспеха Шерера,⁶ также поставил опыты в том же на-

¹ Ср. исследования Н. Амбронн в Koll. Z. 21, 185 (1917). „Было бы очень желательным, чтобы и другими путями была подтверждена пространственная анизотропия частиц... Можно указать на просвечивание... рентгеновскими лучами... Успехом могут увенчаться опыты, поставленные по методу Дебай и Шерера. К сожалению, я в настоящее время не имею возможности привести соответствующие исследования“.

² Gött. Nachr. d. mathem.-physik. Kl. стр. 98 (1918).

³ А. Фреу пишет в своем предисловии к специальному выпуску, посвященному Амбронну [Kol. B. 3 (1926)]: „Интересно отметить в связи с этим, что знаменитая рентгенограмма Шерера волокон рами (1918), которая так часто цитировалась, была произведена с препарата, предоставленного Амбронном; поводом послужила дискуссия, которая имела место после одного доклада, прочитанного нашим юбиляром в Геттингене. Многие торжествовали бы и кричали в научных журналах о подтверждении своих взглядов. Но этого не сделал Амбронн. В тиши он радовался успеху работы всей своей жизни, но не пожелал проявить эту радость публично“.

⁴ R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie. 3 изд., O. Spamer, Лейпциг (1920). Приложение: определение внутренней структуры и величины коллоидных частиц при помощи рентгеновских лучей, стр. 408.

⁵ R. O. Herzog и W. Jancke, Ztschr. f. Physik, 3, 196, 343 (1920); B. 53 2162 (1920).

⁶ Gött. Nachr. d. math.-phys. Kl. 1918, стр. 98.

правлении и в июле 1920 г. получил отчетливые интерференционные линии целлюлозных волокон. Это исследование появилось в печати в ноябре 1920 г. Его исследования показали, что хлопок, рами, древесная целлюлоза, искусственный шелк, пленка из вискозы, — все дают диаграмму, состоящую из одинаковых или почти одинаковых резко очерченных интерференционных линий. Замечательно, что и древесина дала такую же диаграмму; таким образом инкрусты лишь адсорбированы на поверхности кристалликов целлюлозы или расположены между ними, но не связаны с ними химически: это открытие поразило всех. На рис. 107 и 109—113 (стр. 409 и след.) приведены диаграммы некоторых из этих веществ.

В другом сообщении Р. Герцог, В. Янке и М. Поляний¹ дали объяснение диаграмме параллельных волокон рами, аналогичное приведенному Шерером. Кроме того, они точно сформулировали теорию расположения кристаллитов параллельно друг другу и в направлении одной из кристаллографических осей, и развили эту теорию подробнее Шерера. Позднее



Рис. 107. Рентгеноспектрограмма параллельных волокон рами.

Типичная диаграмма волокна. Линии слоев очень хорошо видны. Направление волокна вертикальное. Собственный снимок.

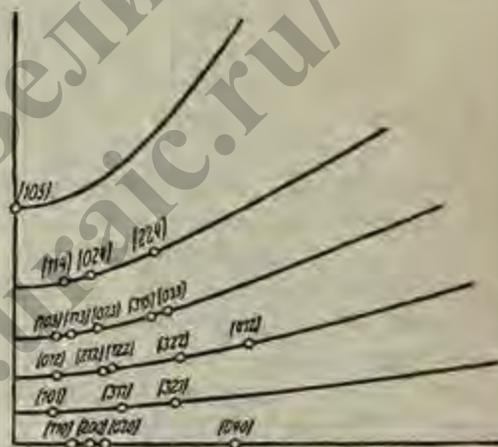


Рис. 108. Схема расположения интерференционных точек на линиях слоев диаграммы целлюлозных волокон по данным Поляний.

Р. Герцог с сотрудниками продолжал подробно изучать рентгеноспектрографию целлюлозы, в то время как Шерер ограничился тем, что положил основу этим исследованиям.

М. Поляний² принадлежит большая заслуга подробного и окончательного изложения теории рентгеновского спектра подобных агрегатов параллельно расположенных кристаллов (1921—1922 г.). Он дал метод вычисления длины ребер элементарного параллелепипеда на основании диаграммы волокна и показал, что подробный расчет более точен, чем вычисление на основании измерения кругов диаграммы Дебай-Шерера: во-первых, в этом случае интерференционные точки не перекрывают друг друга, что могло бы повлечь за собой ошибки при подсчетах, и во-вторых отсутствие самых внутренних интерференционных точек в этом случае имеет несколько менее серьезные последствия для подсчета. Далее из диаграммы волокна можно определить

¹ R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. f. Physik 3, 196 (1920); M. Polanyi, № 9, 288, 337 (1921); K. Becker, R. O. Herzog, W. Jancke и M. Polanyi, Ztschr. f. Physik 5, 61 (1921); M. Polanyi, Ztschr. f. Physik 7, 149 (1921); R. O. Herzog и W. Jancke, Z. Angw. 34, 385 (1921).

² M. Polanyi, Ztschr. f. Physik 7, 149 (1921); M. Polanyi и K. Weissenberg, Ztschr. f. Physik 9, 123, 10, 44 (1922).

с большой уверенностью хотя бы один период идентичности элементарного тела, а именно — в направлении оси волокна. Благодаря этому уменьшается неуверенность при определении двух других периодов идентичности, необходимых для изучения элементарного тела. Все же эта неуверенность остается, к сожалению, столь значительной, что вычисленные этим способом решетки никогда не дают достаточно надежных результатов.¹ В связи с этим остаются недостоверными также все вычисления величины элементарного тела. Напомним здесь, что элементарным телом кристалла называется такая кристаллическая единица, которая периодически повторяется в трех измерениях.

Интерференции диаграммы волокна лежат на так называемых слоистых линиях (Schichtlinien), что также является очень важным обстоятельством (см. рис. 107 и 108). На первой слоистой линии лежат все интерференции, плоскости решетки которых имеют индекс 1 по оси волокна; на второй слоистой линии — все интерференции с индексом 2 и т. д. На экваторе (нуле-



Рис. 109. Рентгеноспектрограмма целлюлозной пленки, полученной из вискозы. Собственный снимок (беспорядочное расположение кристаллитов).

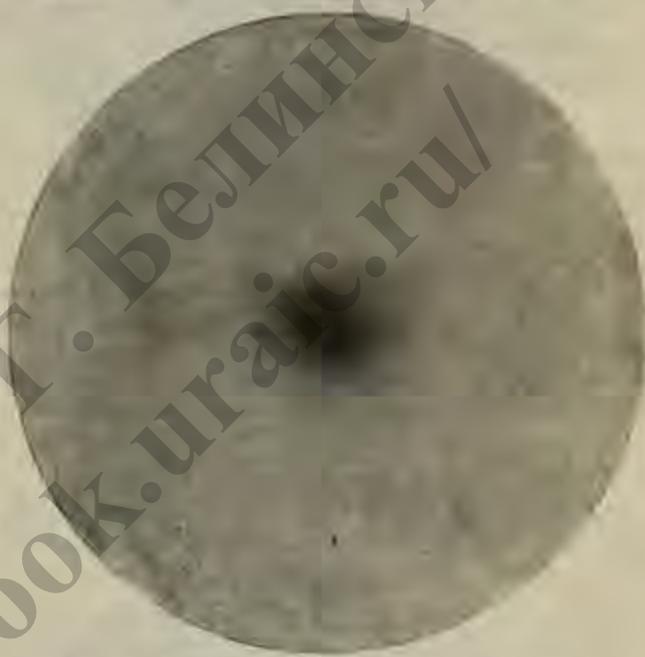


Рис. 110. Рентгеноспектрограмма еловой древесины.

Направление волокна вертикальное. Собственный снимок (ясно выраженное параллельное расположение кристаллитов).

вая слоистая линия) лежат интерференции, для которых плоскости решетки расположены параллельно оси волокна (т. е. имеют индекс 0 в отношении этой оси). Как известно, экватором называют ось симметрии диаграммы, перпендикулярную направлению волокна.

В дополнение к отделу Г мы кратко изложим способ подсчета. Необходимо отметить, что Поляний смог вычислить на основании вышеизложенного принципа подсчета решетку кристалла целлюлозы, правда с указанной степенью неуверенности; он нашел для целлюлозы ромбическую симметрию, т. е. три кристаллографические оси различной величины, расположенные перпендикулярно друг к другу. Числовые значения наблюдаемых интерференций видны на рис. 108. Наиболее длинный параметр $= 10,2 \text{ \AA}$ лежит в направлении оси волокна, в то время как два других параметра равны $7,9$ и $8,45 \text{ \AA}$

¹ Достоверные результаты могут быть получены лишь в том случае, если исследованию подвергаются макроскопические кристаллы и напр. если удастся получить рентгенограмму при их вращении. Поэтому получение макроскопических, хорошо образованных кристаллов целлюлозы (или ее ближайших производных) имеет огромное значение для химии целлюлозы (см. ниже).

($\text{\AA} = 10^{-8}$ см. = $0,1 \mu$). Ограниченный таким образом ромбический элементарный параллелепипед занимает объем, соответствующий примерно $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -группам. Сначала Р. Герцог придавал числу 4 большое значение



Рис. 111. Рентгеноспектрограмма вискозного искусственного шелка.

Параллельный пучок волокон. Направление волокон вертикальное. Собственный снимок (слабая параллельность кристаллитов).



Рис. 112. Рентгеноспектрограмма медно-аммиачного шелка (пряжение с вытяжкой).

Параллельный пучок волокон. Направление волокон вертикальное. Собственный снимок (явно параллельное расположение кристаллитов).

для строения целлюлозы; молекула целлюлозы должна была состоять из четырех остатков $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; происходили оживленные споры о значении этого

обстоятельства для строения целлюлозы. Но подобный вывод отнюдь не является обязательным; в элементарном параллелепипеде могли содержаться также 2 или 1 молекула, как это позже указал сам Герцог, и число 4 в этом случае вовсе не означает, что молекулярный вес равен учетверенному остатку $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Известно много случаев, что в элементарном параллелепипеде содержится больше одной молекулы, и мы все же не имеем основания увеличивать молекулярный вес. По новейшим вычислениям Р. Герцога числу 4 действительно не следует придавать более глубокого значения, так как при этерификации это число не сохраняется. На подобный вывод из вычислений Герцога впервые указал К. Гесс.¹

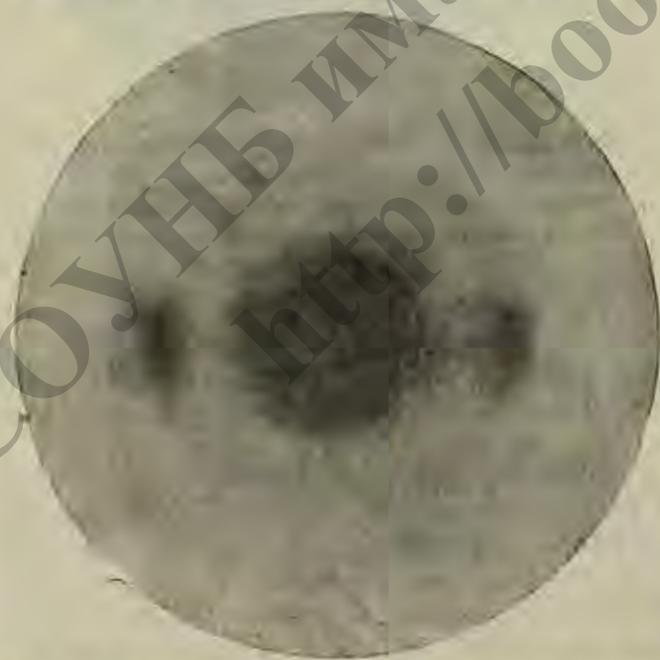


Рис. 113. Рентгеноспектрограмма вискозного искусственного шелка (вистра).

Параллельный пучок волокон. Направление волокон вертикальное. Собственный снимок (сильно выраженная параллельность кристаллитов).

К сожалению, нигде Поляний не опубликовал своих подсчетов и данных для вычисления решетки. В дальнейшем Герцог нашел, что

¹ К. Hess, N. 14, 822 (1926); сравн. возражение Herzog'a, N. 14, 925 (1926).

решетка имеет скорее моноклиническую, чем ромбическую симметрию. Разрешить этот вопрос затруднительно, так как очень трудно с уверенностью определить по диаграмме волокна незначительное отклонение от 90° угла между двумя осями. Между тем именно величиной угла определяется различие между ромбическим и моноклиническим кристаллом. Можно предположить, что разрешение этого вопроса по рентгенограмме субмикроскопических маленьких кристаллов вообще невозможно или возможно лишь очень неточно и может быть найдено лишь при изучении больших кристаллов.

Недавно Р. Герцог сделал сообщение о своих вычислениях.¹ Он приписывает решетке ромбическое строение, обосновывая это тем, что в случае моноклинической симметрии можно было бы ожидать лишь небольшую долю наблюдаемых интерференций, в то время как для ромбической решетки с параметрами в 8,60, 7,78 и 10,22 Å, правда, также нехватает еще значительной, но все же гораздо меньшей части интерференций, по сравнению с фактически наблюдаемой. Предполагая же, что стороны элементарного параллелепипеда ромбической решетки удвоены или утроены во всех направлениях, мы также получили бы значительно большую нехватку интерференций против наблюдаемых.

Очевидно, Герцог предполагает, что наиболее вероятно то строение решетки, для которого нехватает наименьшего числа интерференций. Если принять, что явления интерференции проявляются в целлюлозе так же, как в веществах с малым молекулярным весом, то подобное предположение наиболее вероятно. Но так как целлюлоза может быть ассоциирована и высокомолекулярна, кристаллы же ассоциированных веществ могут обладать особой структурой,² то, мне кажется, подобное допущение недостаточно обосновано. Можно привести еще другое возражение. Только период идентичности в направлении волокна можно считать определенным с достаточной достоверностью. Там, где недостает много вычисленных интерференций, подсчет периодов идентичности во втором и третьем направлении по способу Рунге-Теллиц-Джонсон становится проблематичным. Как уже было указано, неуверенность исчезает лишь при исследовании крупных кристаллов, величиной порядка 1 м.м, напр., с помощью рентгенограмм вращения, но подобные кристаллы еще не получены.

Суммируя, все же можно сказать, что приведенное вычисление целлюлозной решетки является большим прогрессом в области изучения целлюлозы; достаточно хотя бы раз последовательно произвести этот расчет, чтобы убедиться, с какими трудностями это сопряжено. В виду важности этих результатов в дальнейшем подробно приведены числовые значения, тем более, что благодаря этому облегчается необходимое для дальнейшего изложения обозначение интерференций.

Вычисление решеток по рентгенограммам целлюлозных волокон

1. Природные целлюлозные волокна

Уравнение, по которому находят всевозможные точки рентгеновского спектра, имеет следующий вид, согласно исследованиям Герцога для лучей K_α медного антикатада ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$):

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03210 h^2 + 0,03923 k^2 + 0,02275 l^2.$$

Нижеприведенная таблица показывает, до какой степени совпадает наблюдение и вычисление. Для двух точек A_1 и A_2 вычисленное положение не совпадает с наблюдаемым; для некоторых точек, напр., I_1 и III_2 — наблюдаются значительные отклонения. В остальных случаях совпадение вполне удовлетворительное, что придает этим вычислениям большую ценность.

Но очень неприятно, что многие из предсказанных интерференций совершенно отсутствуют. Напр., на экваторе должны были бы до индекса 4 лежать 24 интерференции, а именно (010), (100), (110), (020), (200), (120), (210), (220), (030), (300), (130), (310), (230), (320), (330), (040), (140), (410), (240), (420), (340), (430), (440); в действительности же из 24 было найдено только 5 интерферен-

¹ J. Physik, Ch. 30, 404 (1926); Pulp and Papier Magazine of Canada, 24, 697 (1926).

² См. недавно опубликованные исследования G. Mie и H. Staudinger с сотрудниками J. Hengstenberg, H. Johner и R. Singner (Ph. Ch. 126, 425 (1927)). Эти исследователи пытаются доказать существование подобной структуры для кристаллов целлюлозы.

ции, и из этих 5 только 3 действительно хорошо совпадают с вычисленными значениями. 19 интерференционных точек нельзя найти на экваторе. Ценность результатов, полученных по рунговскому методу вычисления, значительно уменьшается, в виду отсутствия столь большого числа интерференционных точек. То же самое наблюдается и с линиями слоев; напр., на первой

№ интер. точки	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ наблюден.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ вычислен.	Интенсивность	Индекс
A ₁	0,01675	0,01783	сильная	110(?)
A ₂	0,02105	—	средне сильн.	—
A ₃	0,03210	0,03210	слабая	200
A ₄	0,03923	0,03923	оч. сильн.	020
A ₅	0,1600	0,1569	средне сильн.	040(?)
		0,1605	?	330
I ₁	0,01296	0,01371	слабая	101
I ₂	0,08940	0,08772	средне сильн.	311
I ₃	0,11420	0,11714	слабая	321
II ₁	0,03260	0,03255	сильная	012
II ₂	0,06480	0,06466	сильная	212
II ₃	0,0707	0,0700	сильная	122
II ₄	0,1335	0,1342	оч. слаб.	322
II ₅	0,1683	0,1610	оч. слаб.	412
III ₁	0,06040	0,5921	средне сильн.	103
III ₂	0,06900	0,06902	средне сильн.	113
III ₃	0,08940	0,09040	сильная	023
III ₄	0,1332	0,1332	слабая	313
III ₅	0,1455	0,1395	слабая	133
IV ₁	0,1102	0,1088	слабая	114
IV ₂	0,1295	0,1302	сильная	024
IV ₃	0,1710	0,1730	слабая	314

линии слоев определены лишь 3 интерференции из вычисленных 24. Правда, здесь можно заметить, что в связи со слабой интенсивностью всех периферических интерференций, все интерференции с большим индексом могут ускользнуть от наблюдения. Слабая интенсивность периферических интерференций является отличительным явлением целлюлозы и всех других высокомолекулярных веществ*, см. рис. 106.

С другой стороны хорошее совпадение между наблюдениями и вычисленными значениями говорит в пользу метода вычисления.

На основании вышеприведенного уравнения можно вычислить длины ребер ромбического элементарного параллелепипеда, которые равны

$$a = 8,60 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$b = 7,78 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$c = 10,22 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

Ось *c* лежит в направлении оси волокна. По длине ребер вычисляется объем элементарного параллелепипеда, который равен $604 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

При уд. весе = 1,602 мы получаем число остатков C₆H₁₀O₅-групп в элементарной частице

$$n = 4,12.$$

Те же результаты в пределах точности измерения были получены при исследовании различных видов растительных волокон, напр., хлопка, рами, льна, конопли лубяных волокон *torus alba* и т. п. Это указывает на идентичность целлюлозы в различных растениях. Этот вывод можно считать существенным достижением приведенных вычислений. Но все же еще возможно существование различных „степеней полимеризации“.

2. Мерсеризованная целлюлоза³

Уравнение, определяющее положение различных интерференционных точек (лучи К α медного антиматода), гласит:

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03080 h^2 + 0,03660 k^2 + 0,02430 l^2$$

Из приведенной таблицы видно, насколько в данном случае вычисленные величины совпадают с наблюдаемыми; таблица составлена для сильно мерсеризованных волокон (28% NaOH).

Число точек, пригодных для вычисления, к сожалению, очень мало, так как большинство интерференций, особенно расположенных на слоистых линиях, вовсе исчезает или становится очень слабым. При этих условиях вычисление решетки из немногих приведенных чисел мне кажется слишком неуверенным. Кроме того одна из наблюдаемых интерференций (B₀) не подходит к решетке, несмотря на то, что для вычисления 5 значений в распоряжении было не менее трех параметров.

№ интер. точки	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ наблюден.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ вычислен.	Интенсивность
B ₀	0,01143	—	слабая
B ₃	0,03080	0,03080	сильная
B ₄	0,03660	0,03660	сильная
III ₃	0,09120	0,09127	оч. слаб.
IV ₀	0,09620	0,09720	слабая

¹ A—обозначает интерференционные точки на экваторе, I—точка на первой линии слоев, II—точки на второй линии слоев и т. д. A₁ является наиболее центральной расположенной точкой на экваторе, A₂—следующая точка и т. д. Этот способ обозначения кажется нам рациональным, и его следовало бы повсюду принять.

² См. также ранее упомянутые взгляды Mie и Staudinger, а также J. R. Katz в Cell. 6, 37 (1925).

³ E. Ott. Helv. 9, 31 (1925) описал рентгенограмму третьей модификации целлюлозы. Рентгенограмма имеет бросающееся в глаза сходство с диаграммой лишайника. Были бы желательны дальнейшие исследования, чтобы точно установить соотношение этой модификации с обычной целлюлозой.

Из вышеприведенного уравнения вычисляются длины ребер ромбического элементарного параллелепипеда:

$$a = 8,88 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$b = 8,05 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$c = 9,88 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Оси обоих направлений, перпендикулярных к оси волокна, увеличены таким образом на 2—3%, в направлении же оси волокна элементарная ячейка укорочена (1½%). В этом случае объем элементарного параллелепипеда равен $706 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. При уд. весе 1,571 число $C_6H_{10}O_5$ равно

$$n = 4,25.$$

Это число уже довольно значительно отличается от 4.

Здесь необходимо указать на встречающиеся большие расхождения между наблюдаемыми и вычисленными величинами интерференций, которые по моему следовало бы обсудить подробнее, чем это делалось до сего времени, прежде чем считать все приведенные подсчеты окончательными. Так, напр., некоторые интерференционные точки немерсеризованной целлюлозы удвоены, хотя этого не должно было быть по вышеприведенной формуле.¹ Далее, как мы видели, самые внутренние интерференции у экватора не подходят к найденной квадратной форме.² Некоторые косые снимки дают две точки на вертикальной средней линии (направление волокна), которые также не подходят к квадратной форме.³ Попытка приписать другому веществу точки, не подходящие к квадратной форме, до сих пор на основании опубликованного материала недостаточно экспериментально обоснованы; на основании большой интенсивности этих точек второе вещество должно было бы присутствовать в целлюлозном волокне почти в том же количестве, как и главное вещество; кроме того должна была бы получиться диаграмма, состоящая лишь из немногих точек. Эти положения следует однако подробно обосновать для большей убедительности вышеупомянутых расчетов. Таким образом остается факт, что наблюдаемые интерференции не могут принадлежать ни одной единственной, ни двум вполне определенным кристаллическим решеткам.⁴

Еще в другом отношении рентгеновский спектр целлюлозы (как уже было упомянуто в другом месте) занимает особое положение среди всех до сих пор изученных спектров кристаллов: отсутствует особенно большой процент интерференций, которых можно было бы ожидать на основании квадратной формы; еще не опубликовано до сих пор никакого более или менее удовлетворительного и достаточно разработанного объяснения для этого.⁵ Правда, и в других кристаллах отсутствует часть вычисленных интерференций; это объясняется распределением атомных масс в элементарном теле. Но недостающий процент для целлюлозных диаграмм значительно выше, чем обычно; поэтому необходимо выяснить, действительно ли в данном случае влияет расположение атомных масс, и каким образом оно влияет.

Вычисленный кристаллический спектр целлюлозы возбудил совершенно особый интерес, так как следствием вычислений является значительно меньший элементарный объем, чем предполагалось раньше. В то время почти все исследователи считали, что целлюлоза является высокомолекулярным веществом (называли молекулярный вес порядка нескольких десятков тысяч); между тем элементарный параллелепипед, вычисленный Поляни и Ян,⁶ вмещает не больше четырех $C_6H_{10}O_5$ -групп. Химическим кирпичиком кристалла в этом случае должна быть на основании новых воззрений, скорее всего, простая группа $C_6H_{10}O_5$. Во всяком случае можно сказать с уверенностью, что или молекула целлюлозы содержит лишь небольшое число $C_6H_{10}O_5$ -групп, или же молекулярный вес во много раз больше веса элементарного параллелепипеда.

До сих пор всеми принималось без обсуждения, что найденные интерференции могут быть объяснены тем, что волокно состоит из обыкновенных кристаллов. Было бы все же желательно исследовать, являются ли они дей-

¹ R. O. Herzog, N. 12, 956 (1924).

² См. там же. Примеч. 1.

³ См. там же. Примеч. 1.

⁴ Ср. R. Herzog, N. 12, 956 (1924); H. Gönell, Ztschr. f. Physik 25, 118 (1924), где приводится другое объяснение, которое мне кажется также неубедительным.

⁵ Можно было бы привести в объяснение этого явления субмикроскопическую величину кристаллитов, т. е. происходящее при этом расширение интерференций ведет к их ослаблению, т. е. слабые интерференции могут остаться незамеченными. Но для доказательства этого объяснения следует произвести подробные фотометрические исследования.

⁶ Ср. также E. Ott, Physikal. Ztschr. 27, 174 (1926). Этот исследователь приходит к той же величине элементарного параллелепипеда; примененный им способ работы позволяет лишь приблизительно оценить размеры элементарного параллелепипеда. Ср. также R. Herzog, Physikal. Ztschr. 27, 378 (1926).

ствительно кристаллическими интерференциями того же рода, как у низкомолекулярных веществ.

Возникает вопрос, не имеются ли в полимеризованном веществе другие состояния, чем в обычных кристаллах, т. е. в веществах с малым молекулярным весом; далее необходимо решить, можно ли действительно из найденной величины элементарного параллелепипеда вывести малый молекулярный вес целлюлозы. Все эти вопросы требуют разъяснения. Возможны объяснения двоякого рода. Или целлюлоза действительно имеет небольшой молекулярный вес, например, $C_6H_{10}O_5$, или же целлюлоза является высокополимеризованным веществом, и подобные вещества имеют другое кристаллическое строение, чем не полимеризованные. Собственно говоря, та же проблема должна быть разрешена не только для целлюлозы; одновременно подлежат исследованию крахмал, белковые вещества, каучук, далее продукты полимеризации, как напр. метастирол, искусственные смолы и др., так как очевидно относительно них существуют те же сомнения.¹ Я считаю неправильным отказываться от разрешения этого вопроса, как излишнего и заранее принимать лишь первую возможность, т. е. небольшой молекулярный вес (как это в настоящее время большею частью принято делать).

Хотя мы не имеем серьезных оснований считать вторую возможность больше, нежели предположением, но все же ее нельзя забывать во время дискуссий. При противопоставлении обеих возможностей возникают наиболее интересные для высокомолекулярных веществ вопросы. Согласно второму предположению мы должны были бы себе представить, что простое основное вещество, напр. изопрен, ди- или тетра-изопрен, регулярно повторяется в каучуке, образуя сложную молекулу. Лет 10 тому назад все представляли себе именно подобным образом полимеризацию изопрена в каучук. При этом несущественно, прием ли мы вместе с Штаудингером, что основные частицы связаны между собой главными валентностями, или же мы предположим, что в полимеризованных веществах проявляются особые силы. Прежде всего, по-моему, во избежание недоразумений, не следовало бы применять слово „побочные валентности“ (в случае, если главные валентности окажутся непригодными) без всяких оговорок; это обозначение следовало бы сохранить лишь для настоящих вернеровских соединений. Силы эти (в случае исключения главных валентностей) могут иметь другую природу, чем валентные силы, которые приводят к химическим соединениям в стехиометрических соотношениях.

Независимо от природы этих сил, результаты рентгеноспектрографии показывают, что структурные единицы регулярно повторяются во всех трех направлениях, будь это мицелл, соответствующий одной молекуле, будь это целый кристалл, построенный из ассоциированных молекул. Правда, главный период идентичности мог бы проявляться в одном направлении (напр., вдоль оси волокна). Эти возможности были подчеркнуты в особенности Кацом.² Они привели бы к новой стереохимии, при чем следовало бы различать изомерные ассоциированные вещества с беспорядочно распределенными основными частицами и подобные же вещества с частицами, расположенными в виде решетки. Возможно, что этим объясняется различие между растянутым и нерастянутым каучуком.³ Представление о различии между основными частицами и ассоциированными молекулами впервые ввели Стиасни,⁴ К. Гесс⁵

¹ Подробное изложение этого вопроса см. у J. Katz, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* т. III 363 (1924) и особенно т. IV, 185 (1925). Ср. также G. Mie и H. Staudinger, *l. c.*

² J. Katz, *Phys. Ztschr.* 25, 664 (1924); *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 4, 185—189 (1925) (см. также M. Polanyi, N 9, 288 (1920)). Ср. также недавно появившиеся, уже несколько раз цитированные работы Mie, Staudinger и сотрудников, которые весьма интересно пытаются далее развить и модифицировать эту точку зрения.

³ См. J. Katz, N. 13, 411 (1925).

⁴ E. Stiasny, *Collegium* 1920.

⁵ K. Hess, *Z. El. Ch.* 26, 245 и след. (1920); A. 435, 103 (1923).

и П. Каррер.¹ Позднее оно было распространено Прингсхеймом² на все полисахариды. Заслугой этого исследователя является энергичная защита подобного подразделения. Далее оно было приложено Абдерхальденом³ к белковым веществам, и, наконец, развито Кацом⁴ для каучука. Подобное предположение объяснило бы малую величину элементарной частицы целлюлозы наряду с большим молекулярным весом. Пока еще не выяснено, могут ли другие аномалии рентгеновского спектра целлюлозы быть объяснены подобным же образом.

После этих объяснений вернемся к изучению диаграммы целлюлозного волокна. Как обстоит дело с производными целлюлозы, полученными из целлюлозных волокон без потери волокнистой структуры? Надо заметить, что NaOH и HNO₃ дают с целлюлозой продукты присоединения; продукт с HNO₃, т. наз. соединение Кнехта, дает типичную диаграмму волокна (рис. 133, стр. 454), которая, отличается от диаграммы самой целлюлозы (Кац и Гесс);⁵ из этой диаграммы можно вывести интересное заключение, что величина элементарного параллелепипеда в направлении оси волокна осталась неизменной, в то время как величина его в направлении, перпендикулярном



Рис. 114. Волокна рами, пронитрованные без потери волокнистого строения.

(По методу Ганса Амбронна). Параллельный пучок волокон. Направление волокон вертикальное. Собственный снимок.



Рис. 115. Волокна рами, ацелированные без потери волокнистой структуры.

Триацетилцеллюлоза, растворимая в хлороформе. Параллельный пучок волокон. Направление волокон вертикальное. Собственный снимок (свинцовые листочки, см. стр. 420, видны на диаграмме).

оси, увеличилась.⁶ NaOH и гидраты окисей других щелочных металлов вызывают появление рентгенограммы главным образом из двух экваториальных полос (Кац и Марк);⁷ из-за малого числа интерференций эта диаграмма не может быть использована для вычислений (рис. 134, стр. 455). Толкование такой диаграммы пока неясно; повидимому, интерференции дают лишь один период идентичности.

¹ P. Karrer, Helv. 3, 620 (1920); 5, 187 (1922).

² H. Pringsheim, Pol. стр. 202 и след., № 12, 360 (1924).

³ E. Abderhalden, № 12, 716 (1924).

⁴ J. Katz, l. c.

⁵ J. Katz и K. Hess, Ph. Ch. 122, 126 (1926).

⁶ По еще не опубликованным расчетам указанных авторов.

⁷ Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, 3, 369 (1924); Ph. Ch. 115, 385 (1925); Ph. Ch. 122, 352 (1926).

При нитровании и ацетилировании рами можно получить в виде волокон также динитроцеллюлозу и триацетилцеллюлозу. При этом получаются диаграммы (ср. рис. 114 и 115 на стр. 415), сильно напоминающие диаграммы волокон целлюлозы, но все же несколько отличающиеся от них. Обращают на себя внимание серпы, расположенные по середине в направлении волокна; собственно слоистые линии отсутствуют или еле различимы. Зато на экваторе расположены интерференции, которые вполне напоминают интерференции диаграммы волокна. Значение этих диаграмм считалось до сих пор весьма неясным. Необходимо предварительно выяснить, можно ли рассматривать серпы, как средние части слоистых линий диаграмм волокна, или же мы имеем дело с другим явлением, т. е. имеем ли мы дело вообще с настоящей диаграммой кристаллов или же с переходом к решеткам, обладающим меньше трех периодов идентичности.¹ Р. Герцог и Е. Никль² пытались недавно доказать, что это — диаграммы волокон. Отсутствуют, однако, подробности, напр., какие именно интерференции должны быть приписаны первой линии слоев и т. д. В то же время эти подробности необходимы для оценки таких вычислений. Поэтому в настоящее время нельзя правильно оценить данные. Герцог нашел для динитроцеллюлозы, полученной из конопли по методу Г. Амбронна³ без утери волокнистого строения (был применен метод вычислений Поляний), что элементарный параллелепипед имеет примерно ту же величину, как и целлюлоза. Но число 4 выявляется недостаточно убедительно. Я подробно привожу здесь эти числа.

3. Нитроцеллюлоза

Материал был получен из целлюлозных волокон, пронитрованных по методу Амбронна без потери волокнистой структуры. Герцог указывает, что при этом получается динитрат. В предположении, что наблюдаемая диаграмма действительно является диаграммой волокна, и что срединные серпы являются остатками второй, третьей и четвертой линий слоев, было составлено уравнение положения различных интерференционных точек (для K_{α} луча медного антикатода):

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,02325 h^2 + 0,03210 k^2 + 0,02033 l^2$$

№ ин-терф. точки	$\sin \frac{\theta}{2}$	$4 \sin^2 \frac{\theta}{2}$	$4 \sin^2 \frac{\theta}{2}$	Интерференционная способность	Индекс
	наблюден.	наблюден.	вычислен.		
A ₁	0,1178	0,05532	0,05535	оч. сильн.	100
A ₂	0,1524	0,09292	0,09292	сильная	200
A ₃	0,1794	0,12868	0,12840	сильная	20
I ₁	0,1406	0,07908	0,07568	оч. слаб.	111
II ₀	0,1593	0,10152	0,10447	довольно сильная	102
III ₀	0,241	0,20088	0,20632	сильная	103
IV ₀	0,024	0,36572	0,3638	слабая	14

Совпадение наблюдаемых чисел с вычисленными довольно хорошее, но все же оно значительно менее убедительно, чем для спектра целлюлозы; гораздо легче выразить ряд из 7 наблюдений одним уравнением с тремя параметрами, нежели ряд из 21 наблюдения. В этом случае также бросается в глаза отсутствие многих вычисленных интерференций. Параметры ромбического параллелепипеда оказались следующими:

$$a = 10,10 \cdot 10^{-8} \text{ см}; b = 8,56 \cdot 10^{-8} \text{ см}; c = 9,77 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Объем элементарного параллелепипеда равен в этом случае $845 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. При удельном весе $s = 1,58$ число остатков $C_6H_5(NO_3)_2O_8$ в элементарной частице $M = 3,21$ (должно было бы

¹ См. об этих возможностях в *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 4, 184 (1925).

² R. O. Herzog и E. Nikl, *Helv.* 9, 631 (1926).

³ Hans Ambrohn, *Diss.*, Jena (1914).

⁴ Индекс 0 обозначает средний серп.

получиться целое число). Первоначально автор написал 32,1 вследствие допущенной арифметической ошибки; это можно было бы толковать как кратное 4. Позднее автор округлил полученное число до четырех; значительность отклонения он пытается объяснить той неточностью, с которой определяется удельный вес эфиров целлюлозы. Мне кажется еще невыясненным, насколько удовлетворительно это объяснение.

4. Триацетилцеллюлоза

Материал был получен из целлюлозных волокон, ацетилированных без потери волокнистой структуры. Автор указывает, что рентгенограмма сделана с триацетилцеллюлозы и считает ее настоящей диаграммой волокна; в этом случае также следовало бы привести подробности, чтобы оправдать это предположение.

На основании этого предположения Герцог выводит уравнение ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$):

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,02802 h^2 + 0,04705 k^2 + 0,02542 l^2.$$

В нижеследующей таблице приведены наблюдаемые и вычисленные значения:

№ ин- терф. точки	$\sin \frac{\theta}{2}$	$4 \sin^2 \frac{\theta}{2}$	$4 \sin^2 \frac{\theta}{2}$	Интен- сивность	Индекс
	наблюден.	наблюден.	вычисленн.		
A ₁	0,1080	0,04684	0,04705	слабая	010
A ₂	0,1674	0,11204	0,11208	сильная	200
A ₃	0,2153	0,18544	0,18820	сильная	20
I ₁	0,1152	0,05312	0,05344	слабая	101
I ₂	0,1542	0,09532	0,10049	довольно сильная	111
I ₃	0,2122	0,18012	0,18455	слабая	211
II ₁	0,1942	0,15092	0,14873	оч. слаб.	21
II ₂	0,2540	0,25816	0,26091	слабая	212
II ₀	0,1587	0,10080	0,10168	оч. сильн.	2
III ₀	0,2462	0,24236	0,25680	оч. сильн.	103
IV ₀	0,2394	0,43400	0,43474	довольно сильная	104

Совпадение наблюдаемых величин с вычисленными довольно хорошее; в этом случае число наблюдений, связанных тремя параметрами, равно 11. Параметры ромбического параллелепипеда равны:

$$a = 9,20 \cdot 10^{-8} \text{ см}; b = 7,10 \cdot 10^{-8} \text{ см}; c = 9,76 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

откуда объем $V = 631 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

Отсюда определяется странное число групп $C_6H_7(C_2H_3O_2)_3O_2$, равное 1,62, которое значительно отличается от целого числа. Сначала автор привел удесятенное число, которое можно было считать кратным 4. После он округлил полученное число до 2, что допустимо, но не слишком убедительно. Поэтому мне кажется сомнительным, удалось ли для обоих эфиров целлюлозы выразить интерференции квадратным уравнением.

Чрезвычайно важные и, повидимому, окончательные аргументы в пользу кристалличности целлюлозы привели, наконец, в последние годы К. Гесс с сотрудниками, следуя третьим путем. Им удалось получить некоторые производные целлюлозы в макрокристаллической форме, сперва триацетилцеллюлозу,¹ которая была выделена в виде видимых под микроскопом и даже различаемых невооруженным глазом, хорошо образованных кристаллов, затем, позднее — диацетилцеллюлозу,² затем триметилцеллюлозу³ и, наконец, триэтилцеллюлозу⁴ (ср. стр. 261, 266, 284, 287).

Если какое-нибудь вещество дает рентгеновский спектр, в основном сходный со спектром обыкновенных кристаллов, и если его ближайшие производные могут быть выделены в форме хорошо образованных кристаллов, то кристаллический характер самого вещества, в данном случае целлюлозы

¹ K. Hess и G. Schultze, Z. Ang. 37, 993 (1924); N. 13, 1003 (1925).

² K. Hess, G. Schultze и E. Messmer, A. 444, 266 (1925).

³ K. Hess и H. Pichlmayr, A. 450, 29 (1926).

⁴ K. Hess и A. Müller, A. 455, 205 (1927).

или ее мицелл, становится весьма вероятным. Но до сих пор отсутствует доказательство того, что кристаллы волокон, полученных при этерификации без потери волокнистой структуры, дают те же интерференции, что и эти кристаллы.

Между производными целлюлозы, выделенными в кристаллической форме, триметилцеллюлоза дает на основании К. Гесса и Каца¹ типичную линейную диаграмму. До сих пор получены лишь Дебай-Шереровские диаграммы, на основании которых невозможно с полной уверенностью вычислить кон-

станты решетки, так как все исследователи, работающие в области рентгеноспектрографии, приходят к убеждению, что на основании одной лишь Дебай-Шереровской диаграммы можно только в особо благоприятных случаях определить решетку какого-нибудь вещества.

Диацетилцеллюлоза, выделяющаяся в виде очень мягких, сильно набухших кристаллов, еще не дала до сих пор линейной рентгенограммы, несмотря на повторные тщательно проведенные опыты. Триацетилцеллюлоза, исследованная в виде кристаллической каши в тетрагидроэтане (в запаянной, очень тонкостенной стеклянной трубочке во избежание разложения кристаллов), дала несколько кругообразных интерференционных колец. В сухом виде оба вещества дают через некоторое время диаграммы Дебай-Шерера, правда, с незначительным числом колец; эти вещества состоят (особенно триацетилцеллю-

лоза) из видимых под микроскопом маленьких кристаллических иголок.²

Если бы можно было иметь в распоряжении хорошо образованные большие кристаллы производных целлюлозы величиной в несколько миллиметров, свободные от растворителя, то удалось бы получить рентгенограммы при вращении вокруг каждой кристаллографической оси и, в виде контроля, вокруг некоторых диагоналей — и тем самым окончательно установить кристаллическую решетку; другие спорные вопросы, напр., возможное влияние полимеризации, также были бы разрешены в большей мере. При этом можно было бы определить с уверенностью параметр не только по одной оси, как это имеет место со снимками волокон, но и по всем трем осям, и таким же путем соответствующие им углы. К сожалению, большие кристаллы триацетилцеллюлозы очень легко разлагаются, как только испаряется заключенная в них жидкость (тетрагидроэтан). Поэтому при их исследовании должны быть приняты меры против подобного испарения. Но существует надежда получить более прочные большие кристаллы производных целлюлозы, благодаря чему можно ожидать дальнейшего разъяснения целлюлозной проблемы. Лишь тогда выяснится, какова цена произведенным до сего времени вычислениям на основании спектра целлюлозы, и по какой причине, напр., недостает многих интерференций.

Добавление

Техника рентгеноспектрографических исследований целлюлозы

В другом месте [(Ergebn. d. exakten Naturw. т. 3, 348 (1924)] и в книге Абдерхальдена Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden я настолько подробно описал технику рентгеновских съемок при исследовании полисахаридов и белковых веществ, что считаю излишним повторять

¹ J. Katz, Ergebn. d. exakt. Naturw. 4, 163 (1925) и другие неопубликованные наблюдения.

² Следует указать, что обычная продажная ацетилцеллюлоза также дает настоящую линейную интерференцию. E. Ott, Helv. 9, 2 (1926), см. также J. R. Katz, Ergebn. d. exakten Naturw. 4, 159 (1925).

еще то же самое. Но все же будет полезно еще раз кратко передать практически наиболее важное из моей работы с целлюлозой для того, чтобы тот, кто захочет сам произвести подобные исследования, смог бы легко ориентироваться. В качестве монохроматического рентгеновского света применяются почти исключительно излучения меди, т. е. медного антикатада, бомбардируемого с достаточной скоростью электронами. Наиболее пригодны для этого металлические трубки Зигбан-Хаддингга: — трубки лучшей конструкции поставляются механиком Лютге, в Дармштадте, ул. Фарадея 4; насколько мне известно, новейшие сконструированные им трубки почти не имеют недостатков вакуума у алюминиевых окошек; вставление новых окошек просто и надежно. Лучшее напряжение от 20 до 30 киловольт. Очень полезно заземлить антикатод, так как иначе работа не совсем безопасна.

Тот, кто хочет работать просто и без порчи вакуума, должен избегать работы с высоким напряжением, требующим охлаждения катода; при указанном напряжении можно применять, напр., до 12 мА, что совершенно достаточно. Трансформатор с выпрямителем целесообразнее, чем индуктор с выпрямителем (преимущества: уменьшение времени освещения и меньше поврежденный вращающихся частей при пользовании в течение 2 и более лет). Также пригодны со временем большие индукторные установки;¹ более старые конструкции по большей части слишком сильно нагреваются при продолжительной работе. При хорошей освещенности достаточно 1—3 часов для обычных снимков с целлюлозы (расстояние препарата от пластинки 30 до 40 мм).² Антикатод должен интенсивно охлаждаться водой, так как иначе он может расплавиться.

Трубка Зигбан-Хаддингга постоянно присоединена во время работы к вакуум-насосу большого разрежения. Для этой цели пригодны кварцевые многоступенчатые насосы фирмы Ханф и Бюст в Берлине, так как они свободно подвешены, благодаря чему уменьшается опасность поломки. Новые многоступенчатые стальные вакуум-насосы высокого разрежения правда не ломки, но всегда немного окисляются благодаря присутствию неизбежной влажности в воздухе; все же их также можно применять для работы. Вращающийся ртутный насос Гэде также очень удобен и вполне достаточен для нашей цели. Напротив, молекулярный насос Гэде неприменим, так как он механически очень хрупок, требует большого предварительного вакуума и, к сожалению, перестает работать при небольших перепадах предварительного вакуума (которые случаются очень часто). Ртутные многоступенчатые насосы и ртутные вращающиеся насосы свободны от этого недостатка: для предварительного вакуума достаточно применения водоструйного или масляного насоса. Ртутные насосы без ступеней требуют высокого предварительного вакуума, и поэтому их нельзя рекомендовать. Во избежание очень вредной конденсации ртути на антикатоде (при применении ртутных насосов) применяются рентгеновские трубки с двумя боковыми отверстиями; так именно устроена модель механика Лютге. От одного отверстия стеклянная (или гибкая металлическая) трубка ведет к вакуум-насосу высокого разрежения; через другое отверстие впускают через микровентиль воздух из атмосферы или из предварительного вакуума; благодаря этому вакуум поддерживается на требуемой высоте (около 1/200 мм) и одновременно уносятся пары ртути. При этом окисляется радиацией очень дорогая ртутная ловушка, охлаждаемая жидким воздухом или твердой углекислотой.³

Излучение меди фильтруется через тонкую никелевую жести для удаления К α лучей. При изучении многих проблем в области целлюлозы присутствие этих лучей может повести к ошибкам (см. мерсеризацию). Правда, трудно получить равномерную тонкую никелевую жести требуемой толщины (10—15 μ); в продаже она еще не имеется. Толщина ее должна быть точно измерена. Если она слишком тонка, то не достигает цели; если же она слишком толста, то значительно увеличивается время экспозиции.

Все негативы должны быть достаточно темны, так как в противном случае могут совершенно отсутствовать слабые интерференционные пятна; благодаря существованию порога чувствительности фотографической пластинки это легко приводит к неверным выводам.

¹ Напр., Аппарат фирмы Рейнигер, Гебберт и Шаль или подобные же приборы других фирм.

² В зависимости от формы и расположения катодной поверхности, она должна быть, прежде всего, небольшой, затем гладкой и хорошо отполированной.

³ Имеются указания, что достаточно ртутная ловушка с тонким золотым листом в качестве поглотителя; у меня отсутствует собственный опыт в этом отношении. Подобная ловушка не требует значительных затрат.

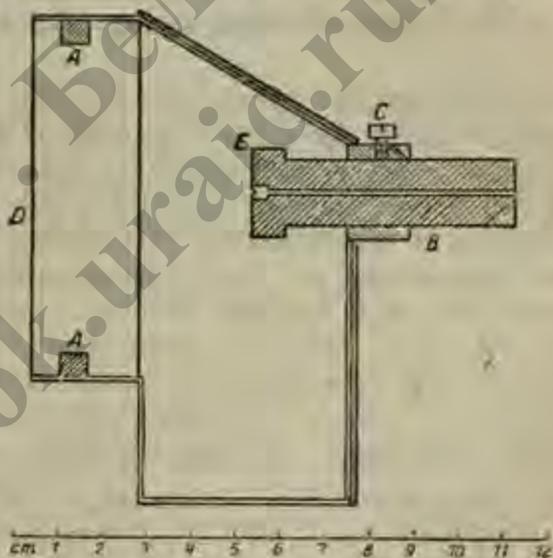


Рис. 117. Камера для съемок в форме эскиз-катора.

Пучек волокон помещается в желобок E на обратной стороне диафрагмы B и закрепляется воском. Пластина прилегает к двум планочкам A. Камера закрывается крышкой D, которая имеет круглое отверстие, диаметром 16 мм, закрываемое черной бумагой.

Для съемок целлюлозных препаратов в моей практике оказались наиболее подходящими фотокамеры, у которых снимаемый препарат приклеивается к обратной стороне диафрагмы. В этом случае съемки производятся очень легко и удобно. Интерференции лучше всего фиксируются на фотографической пластинке (которая меньше подвержена царапинам, чем пленки). Особенно пригодны пластинки „Империяль-Эклипс“ или другие аналогичные очень чувствительные пластинки, так как с ними можно значительно сократить время экспозиции. Чтобы иметь возможность снимать набухшие или совершенно сухие препараты, я применил камеры вышеуказанного устройства, совершенно закрыв их по тилу эксикатора. Подобные фотокамеры¹ пригодны почти для всех видов съемок целлюлозы и очень просты; они оправдали себя лучше других систем (см. рис. 117). Они могут быть заказаны у вышеупомянутого механика по цене 25 марок, почти для всех целей они удобнее, чем сложные камеры со многими установочными приспособлениями. Очень полезно уловить первичный луч откидной свинцовой пластинкой; это значительно уменьшает общее завуалирование пластинки (так как свинец дает очень мало вторичных лучей) и делает видимыми интерференции с очень небольшим углом отклонения. Отверстие диафрагмы должно быть очень маленьким (не более 1,0 мм при 60 мм длины). Благодаря подобным простым приспособлениям можно получить снимки значительно лучше обычных.

Трудно ли получить рентгеноспектрограммы препаратов целлюлозы при помощи трубок Зигбая Хаддинг? Тот, кто самостоятельно берется за изучение этого метода, может быть готов на месяцы неудач; тот же, кто учится в лаборатории, применяющей этот метод ежедневно, не найдет его ни слишком трудным, ни слишком легким и овладеет им с течением времени вполне уверенно. Впрочем трубки новейшей конструкции (см. выше) значительно упрощают работу по сравнению с трубками, применявшимися несколько лет тому назад.

В. Оценка величины мицелл (или кристаллитов) волокон

В настоящее время все методы определения величины мицелл (или кристаллитов) целлюлозы в волокнах дают довольно неточные результаты и относятся лишь в начальной стадии развития. Все же вопрос о величине этих частиц столь важен, что мы здесь изложим существенные данные. Так как мицеллы и кристаллиты не удастся сделать видимыми под микроскопом, даже при освещении их ультрафиолетовыми лучами, то величина их должна быть менее 50 μ . С другой стороны длина ребер элементарного параллелепипеда, как мы уже видели, равна приблизительно 1 μ . Таким образом величина мицелл или кристаллитов должна лежать между этими двумя числами. На основании опыта, полученного с различными золями, для которых легче установить порядок величины частиц, чем для твердых веществ, можно считать наиболее вероятной величину от 3 до 30 μ (30 до 300 Å).

Разработаны 3 метода примерного определения величины мицелл:

1. Определение суммарной поверхности по количеству жидкости, необходимой для максимального набухания (предполагается, что имеется мономолекулярный адсорбционный слой).
2. Приблизительная оценка величины кристаллитов по расширению рентгеновских интерференций с возрастанием угла отклонения.
3. По возможности осторожное переведение целлюлозы в раствор и определение величины мицелл по методам, общим для всех зольей (осмотическое давление, коэффициент диффузии и т. д.).

Нет никаких оснований считать без доказательств все мицеллы равновеликими, форму их шарообразной или кубической, размеры их приблизительно одинаковыми во всех направлениях; напр., мицеллы могли бы иметь удлиненную форму (вспомним строение волокон из тонких фибрилл). Все же для первого приближения навряд ли удастся обойтись без предположения, что форма мицелл—шаровая или кубическая и величина отдельных мицелл приблизительно одинакова. Правда, числа, полученные при подобных упрощениях, могут иметь только ограниченное значение. Именно эти отклонения от принятых здесь допущений должны дать важные указания на микроструктуру организованных веществ. Поэтому недопустимо оставить их без внимания, однако, в силу необходимости мы пока должны это сделать.

¹ J. Katz, *Ergebn. d. Naturw.* 3, 353 (1924).

К методу 1. Этот метод оценки величины частиц был применен впервые Родевальдом¹ для крахмала. Этот исследователь предположил, что при набухании вся вода расходуется на то, чтобы окружить мицеллы адсорбционным слоем, толщиной в одну молекулу.² Вес одной молекулы воды равен $18 \cdot 8,3 \cdot 10^{-22}$ мг. Предполагая, что молекула воды имеет кубическую форму, мы получили бы величину ребра куба $\sqrt[3]{18 \cdot 8,3 \cdot 10^{-22}}$ мм, если плотность равна 1. Предположим, что количество воды q мг, поглощенное 1 мг сухого крахмала, при максимальном набухании распространяется в виде слоя, толщиной в одну молекулу; при этом покрытая поверхность равна

$$P = \frac{q}{\sqrt[3]{18 \cdot 8,3 \cdot 10^{-22}}} \text{ мм}^2.$$

Отсюда внутренняя поверхность 1 мм³ сухого крахмала равна

$$P = \frac{q \cdot d}{\sqrt[3]{18 \cdot 8,3 \cdot 10^{-22}}} \text{ мм}^2,$$

где d — удельный вес сухого крахмала. Если представить себе внутреннюю поверхность крахмала, как сумму поверхностей мицелл,³ то можно подсчитать величину этих мицелл, сделав предварительно предположение об их равно- великости.

Предполагая их кубическими, можно подсчитать, на сколько кубиков необходимо разложить 1 см³ крахмала для того, чтобы суммарная поверхность всех кубиков равнялась P . Родевальд вычисляет поверхность кубиков, полученных при разделении кубика с ребром в 1 мм, тремя вертикальными плоскостями на 8 частей, деля затем каждый из 8 полученных кубиков снова на 8 частей и т. д. X раз и получает

$$P = 3 \cdot 2^x \text{ мм}^2.$$

Число кубиков N равно

$$N = 2^{3(x-1)}.$$

Длина ребра кубика равна $\sqrt[3]{\frac{1}{N}}$ мм. Отсюда Родевальд подсчитал для крахмала длину ребра кубика = 2,8 мк.⁴ Для шарообразных молекул получаются несколько иные величины, однако того же порядка.

Так как целлюлоза поглощает воды меньше, чем крахмал, то целлюлозные⁵ мицеллы должны быть больше, с длиной ребра максимально в 10 мк. У гидратцеллюлозы, которая поглощает больше воды, чем природная целлюлоза, мицеллы, как отметил еще Нэгели для некоторых случаев, могли бы иметь меньшие размеры, чем у природной целлюлозы. При размалывании до состояния ила величина мицелл также должна уменьшаться. Оба вывода подтверждаются опытами с диффузией⁶ (ср. стр. 423).

Принимая во внимание указания Швальбе о количестве воды, поглощенной при максимальном набухании, можно вычислить (принимая уд. вес целлюлозы = 1,602):

	q	F_w	$\sqrt[3]{\frac{1}{N}}$
Хлопок для нитрования	0,2037	$1,325 \cdot 10^6 \text{ мм}^2$	$54 \cdot 10^{-7} \text{ мм}$
Пергамин № 3.	0,1724	$1,117 \cdot 10^6 \text{ мм}^2$	$45 \cdot 10^{-7} \text{ мм}$

¹ H. Rodewald, Ph. Ch. 33, 593 (1900).

² В действительности мицеллы в некоторых местах, там где они тесно соприкасаются, возможно, не имеют водных оболочек.

³ H. Rodewald, l. c.

⁴ Собственные вычисления.

⁵ Увеличение способности к набуханию при переходе в гидратцеллюлозу и при ослизнении можно было бы объяснить также и иначе.

⁶ Z. Angew. 33, 50 (1920).

Предполагая для молекул шарообразную форму, мы получим несколько большие значения, но увеличение это незначительно по сравнению с порядком полученных величин.

Хотя метод Родевальда имеет довольно шаткое обоснование, но мы увидим, что другие методы приводят к величинам того же порядка. Вероятно, не вся поглощенная вода является водой набухания и частично связана капиллярно. Следствием этого было бы, что для внутренней поверхности Π и для N —полученные значения преувеличены, для длины ребра $\sqrt[3]{\frac{1}{N}}$ — уменьшены. Кроме того не доказано, что адсорбционный слой не может быть толще одной молекулы, хотя, с другой стороны, он как будто не может быть толще нескольких молекул.

К методу 2. Для вещества, состоящего из субмикроскопических правильных кристаллов кубической формы, Шерер¹ развил многообещающий метод определения длины ребер кристаллитов по интерференциям,—по увеличению половины ширины рентгеновских интерференций с изменением угла отклонения. Чем меньше кристаллиты, тем шире интерференции.

Расширение рентгеновских интерференций для кристаллитов, имеющих микроскопическую величину.



Рис. 118. Рентгеноспектрограмма осажденного золота (величина зерен прибл. несколько μ).



Рис. 119. Рентгеноспектрограмма коллоидального золота по Зигмонди (величина зерен 1,7 μ).

Рис. 118 и 119 показывают рентгенограммы обычного и коллоидального золота (по Шереру). Формула Дебая для беспорядочного распределения кристаллитов в просвеченном веществе имеет вид:

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}} + b,$$

где λ —длина волны примененного рентгеновского света, A —длина ребра кубических кристаллитов, (все они предполагаются равновеликими), θ —угол между первичным и отклоненным лучом, B —половина ширины интерференционной полосы, b —расширение полосы, зависящее от толщины палочек. Половиной ширины интерференционной полосы считается ширина полосы, измеренная

в двух точках, в которых интенсивность равна половине максимального значения почернения. Она определяется фотометрически, так как в саморегистрирующих фотометрах дают себя чувствовать даже отдельные зерна серебра, и вместо непрерывной кривой получается зигзагообразная линия. Так как при работе с фотографическими пластинками встречаются многочисленные затруднения, то определение этой половинной ширины является очень нелегким делом. Фотометрирования подобного рода по справедливости считаются капризными и поэтому должны бы публиковаться с точным указанием техники исследования. К этому присоединяются еще другие затрудняющие факторы, напр., грубые ошибки могут произойти от того, что несколько интерференций перекрывают друг друга и сливаются, как это имеет место в Дебай-Шереровских диаграммах для беспорядочно расположенных целлюлозных кристаллитов. Поэтому желательно производить измерения с диаграммой волокна, в которой интерференции резче отграничены друг от друга. Кроме того, как мы видели в предыдущей главе, кристаллы

¹ R. Zsigmondy. Lehrbuch der Kolloidchemie, изд. O. Spamer, Лейпциг (1920), добавление.

целлюлозы вероятно ромбической системы, во всяком случае не кубической; форма их безусловно не кубическая. Можно ли предполагать, что все они одинаковой величины? Это, конечно, наиболее серьезное возражение, которое можно сделать. Действительно, если имеются кристаллы различной величины, то из половинной ширины можно вычислить величину лишь для наименьших кристаллов, если таковые по количеству хотя бы несколько перевешивают в смеси. Если, напр., целлюлоза наполовину состоит из крупных и наполовину из маленьких кристаллов, то в качестве величины кристаллов будет определена лишь величина маленьких кристаллов. Наконец, возникает вопрос, не может ли благодаря самой полимеризации произойти расширение интерференции при увеличении угла θ (если длина молекулы больше длины элементарного параллелепипеда). Несмотря на эти недостатки, метод Шерера является все же важным и оригинальным способом определения величины субмикроскопических кристаллов; от этого метода можно еще многого ожидать.

Пока для целлюлозы имеются лишь приблизительные определения, изложенные очень кратко Р. Герцогом по работам Янке. Отсутствуют всякие указания, каким способом были преодолены вышеупомянутые затруднения. Поэтому еще нельзя судить о ценности этих определений. Согласно упомянутым определениям длина ребер кристалла конопля и рами равна в двух направлениях приблизительно 117 и 66 Å, в третьем направлении она также должна иметь сходную величину.¹

По Амбронну и Мерингу мицеллы целлюлозы переходят при этерификации с сохранением волокнистого строения в псевдоморфные кристаллы эфиров целлюлозы; поэтому кристаллы эфиров должны быть приблизительно того же размера, как и кристаллики целлюлозы первоначального волокна; в противном случае было бы трудно понять, каким образом волокна сохраняют свою форму, величину и связь.² Для динитроцеллюлозы действительно были определены длины ребер, величины которых оказались 100 и 50 Å, для ацетилцеллюлозы—110 и 60 Å.³ Совпадение этих величин с величинами для целлюлозы поразительно и подтверждает все расчеты, но все же по моему мнению не является окончательным аргументом в их пользу.

Цифры, полученные этим способом, во всяком случае более надежны, чем вычисленные предыдущим методом.

К методу З. Нитруя или ацетилируя целлюлозные волокна с сохранением волокнистого строения, можно предположить (это уже было обосновано подробно), что величина мицелл совпадает с величиной их в первоначальном волокне. Предполагая далее, что в растворе мицеллы сохраняют ту же величину, что и в твердом состоянии, можно определить при помощи известных методов (основанных на определении осмотического давления) величину частиц растворенной нитрованной или ацетилированной целлюлозы и отсюда вывести величину мицелл целлюлозы в волокнах. При этом предполагается, что в коллоидальных растворах этих эфиров в органических растворителях диспергирование сперва протекает лишь до размера мицелл без их уменьшения вследствие молекулярно-дисперсного раздробления и без укрупнения частиц (образования вторичных частиц). Напр., при разделении найденного для нитроцеллюлозы диаметра частиц на 1,2 получается величина первоначальных целлюлозных мицелл.

Р. Герцог и Д. Крюгер⁴ пытались определить по этому методу величину мицелл целлюлозы. Рассматривая этот способ, как попытку по новому определить величину кристаллитов различных целлюлозных волокон, можно только приветствовать его появление; можно проверить, насколько совпадают величины диаметров, определенные по второму и третьему способам. К сожа-

¹ В. 58, 1254 (1925); J. Physic. Ch. 30, 463 (1926).

² См. об этой интерференции в отделах А и Б.

³ J. Physic. Ch. 30, 466 (1926).

⁴ J. Phys. Ch. 34, 46 (1926); Pulp and Paper Magazine of Canada 24, 697 (1926).

лению, надо заметить, что этот способ также не дает окончательного ответа; опыты Гесса показали, что производные целлюлозы, растворенные в органических растворителях, смотря по концентрации, распределены молекулярно-дисперсно ($C_6H_{10}O_5$), или коллоидно-дисперсно.¹ Поэтому в принципе способ несет с собой неопределенность, значение которой в настоящее время еще не может быть определено.

Для определения величины коллоидных частиц нитроцеллюлозы в растворе был измерен коэффициент диффузии (это определение является, как известно, весьма капризным). Отсюда можно определить средний диаметр мицелл в предположении, что все они равновелики и шарообразны. К сожалению, при этом встречается следующая погрешность, которую по моему не следует недооценивать: существуют две различные формулы для вычисления молекулярного веса вещества по коэффициенту диффузии; до сих пор неизвестно, которая из них лучше. Можно применять или формулу Эйнштейна,² или эмпирическое уравнение $M\sqrt{D}=7$. Поэтим формулам получаются довольно значительно различающиеся величины молекулярных весов. По формуле Эйнштейна ($2\beta_1$) числа всегда получаются в 2-3 раза большие, чем по второй формуле ($2\beta_2$). Таким образом были получены следующие значения диаметра мицелл нитроцеллюлозы:

Род волокна	Растворитель	D	$2\beta_1$	$2\beta_2$
Хлопок	Ацетон	0,035	300 Å	94 Å
	Метил-этилкетон	0,023	340 "	94 "
Конопля	"	0,039	200 "	74 "
Рапи	"	0,042	186 "	66 "
Лен	"	0,043	182 "	66 "
Сульфитная целлюлоза	"	0,045	174 "	64 "
Вискозный шелк	"	0,053	148 "	56 "

Все же получаются величины, хорошо совпадающие с полученными по предыдущему методу. Вычисляя по эмпирической формуле, мы получаем даже очень хорошие совпадения. Правда, совпадение с результатами, полученными по формуле Эйнштейна, навряд ли может быть названо удовлетворительным; совпадает лишь порядок величины.

Диффузионный метод пригоден также для установления влияния различных предварительных обработок волокна на величину мицелл. В этом случае, когда имеют значения относительные, а не абсолютные величины, основа метода кажется мне гораздо более достоверной. Так, напр. под влиянием обработки волокна в голландере и действия щелочей и кислот было установлено явное уменьшение величины мицелл, что видно при сравнении с вышеприведенными величинами.

Род целлюлозы	Растворитель	D	$2\beta_1$	$2\beta_2$
Конопля, перемолотая 25 мин.	Метил-этилкетон	0,075	104 Å	44 Å
Хлопок 3-4 ч. мерсериз.	"	0,043	182 "	66 "
Хлопок-70 час. мерсериз.	"	0,085	88 "	41 "
Хлопок-2 час. в 50% H_2SO_4 при комнатн. темпер.	"	0,039	200 "	60 "
Хлопок 20 час. в 50% H_2SO_4 при комнатн. темпер.	"	0,059	132 "	52 "

Происходит ли в этом случае расщепление мицелл на более мелкие или простое диспергирование вторичных частиц до первичных, остается до сих пор невыясненным.

Подводя итоги, можно сказать, что все примененные способы определения, хотя и не дают вполне достоверных величин, но приводят все же к величинам

¹ K. Hess и H. Schultze, A. 448, 99 (1926); 455, 81 (1927); K. Hess и R. Stahn, A. 450, 33 (1926); ср. также K. Hess и R. Stahn, A. 455, 104, 115 (1927).

² Ann. d. Physik, (4) 18, 303 (1906).

одного порядка, от 5 до 20 μ , при чем наиболее вероятны величины от 6 до 11 μ . О форме частиц до сих пор почти ничего неизвестно. Необходимо обратить внимание на то, не могут ли мицеллы (также и в растворе), соединяться в длинные стрептококкоподобные нити (протофибриллы). Об этом будет упомянуто в конце следующей главы. Как мы еще увидим, имеются некоторые обстоятельства, говорящие в пользу подобного строения. Это следовало бы также принять во внимание при оценке вышеизложенных результатов.

Г. Расположение целлюлозных мицелл в волокнах

1. Расположение мицеллярных рядов в различных волокнах. Уже Нэгели предполагал для объяснения известных в то время фактов, что в большинстве волокон мицеллы расположены спиралеобразно. С одной стороны, главные направления анизотропии расположены по спирали относительно осей волокна. С другой стороны, направления щелей совпадают с одним из этих главных направлений (эти щели хорошо видны при сушке волокна, но видны также и без сушки). На основании этого был сделан вывод о существовании кристаллических или кристаллоподобных мицелл, расположенных по спирали. Теперь, когда мы знаем рентгеноспектрограммы подобных волокон, очень трудно было бы дать другое объяснение совпадению во всех трех направлениях.

Во многих случаях строение волокон еще более сложно. Очевидно, мицеллы в различных слоях волокна расположены различно; часто спирали различных слоев взаимно пересекаются.

Типичное спиралевидное строение имеют, напр., хлопковые волокна (семенные волоски). Напротив, во многих лубяных волокнах, напр., в волокнах конопли и рами (а также приближенно и в волокнах льна) мицеллы расположены почти параллельно оси волокон. Поэтому эти волокна очень важны для различных научных исследований: мы имеем в этом случае наиболее простое расположение мицелл. При работе же с хлопком всегда необходимо считаться с значительно более сложным строением волокон, и при глубоком изучении различных явлений на столь сложных объектах легко запутаться во вторичных усложнениях и потерять из виду главное.

При более внимательном изучении все лубяные волокна оказываются состоящими из ряда концентрических слоев, которые расположены подобно цилиндрам, вдвинутому один в другой. Каждый слой имеет под микроскопом определенный угол наклона мицеллярных рядов к оси.

Согласно исследованиям Реймерса,¹ в некоторых лубяных волокнах, напр., в конопле, в лубе тутового дерева, хмеля и дрока, имеется лишь один слой большой толщины, по сравнению с которым другие слои незначительны. Угол наклона мицеллярных рядов (полос) в этом слое равен только 2° по отношению к оси волокна. Поэтому эти волокна следует выбирать в первую очередь во всех случаях, когда при научных исследованиях желательно иметь по возможности более параллельное расположение мицеллярных рядов в волокне (напр., при рентгеновских съемках, при изучении набухания или дихроизма окрашенных волокон и т. д.). Рами также имеет параллельное расположение мицеллярных рядов относительно оси волокна, но все же параллельность не столь полна; рами имеет два примерно одинаково толстых слоя, с наклоном к оси волокна, равным от 4° до 7° . Все же рами в большинстве случаев также пригодно для изучения волокон с параллельным расположением мицеллярных рядов. Но при этом всегда следует взвешивать, необходимо ли для полной уверенности внести небольшую корректуру. У льна параллельность еще меньше: имеется два комплекса слоев, внешний слой имеет наклон в 10° , внутренний в 5° .

¹ Mitteil. aus dem deutschen Forschungsinstitut, Karlsruhe I. B. стр. 109, 1922.

У хлопка винтовое расположение мицеллярных рядов выражено значительно резче; имеется типичное спиралевидное расположение.

Наконец, у волокон искусственного шелка степень параллельности кристаллитов очень различна, в зависимости от способа получения волокон; ¹ в медно-аммиачном шелке, полученном по методу прядения с вытяжкой, кристаллиты расположены часто довольно параллельно, во всяком случае гораздо более параллельно, чем в обыкновенном вискозном шелке, в котором кристаллиты расположены большей частью не параллельно (см. рис. 111—113, стр. 410).

2. Рентгенограммы при различном расположении мицеллярных рядов. Согласно теоретическим исследованиям Поляний, как я уже указал на стр. 408, можно точно предсказать, как должна выглядеть рентгеноспектрограмма агрегата кристаллитов, расположенных параллельно направлению волокна. Теория описана в подробных работах этого автора ² и в кратком обзоре „Волокнистые вещества и рентгеновские лучи.“ ³ В моем изложении я могу дать лишь краткую сводку важнейших результатов; подробности см. в оригинальных работах. Я здесь еще раз повторяю наиболее существенное, хотя оно и было уже изложено в отделе Б.

Если пропустить монохроматический свет через цилиндрическую диафрагму таким образом, что возникает почти параллельный пучок рентгеновских лучей и осветить этим лучком какое-нибудь вещество, в котором кристаллиты распределены беспорядочно, то на фотографической пластинке, поставленной перпендикулярно к первичному лучу, получается изображение, состоящее из резко очерченных колец (диаграмма Дебай-Шерера). Если же вещество растянуть или сжать, так что кристаллиты расположатся параллельно, и затем осветить пучком рентгеновских лучей перпендикулярно параллельному направлению кристаллитов, то кольца расщепляются на сегменты, которые становятся тем короче, чем больше параллельность кристаллитов. При точно параллельном положении каждое кольцо разделяется на два или четыре коротких круговых сегмента, похожих на точки (расположенных симметрично относительно параллельного направления кристаллитов).

Поляний теоретически доказал, что при параллельном расположении кристаллитов интерференционные точки лежат на определенных линиях, так называемых линиях слоев (рис. 108, стр. 408). Пусть кристаллы расположены своими одинаковыми кристаллографическими направлениями параллельно вертикальной линии; в этом случае линии слоев имеют форму ряда гипербол, для которых вертикальное направление является малой осью. Обозначим ось, расположенную параллельно вертикальному направлению, через s ; тогда все решетки, имеющие интерференцию на данной линии слоев, имеют одинаковый индекс относительно оси s . Например, на первых двух линиях слоев (наверху и внизу) лежат все интерференции, имеющие индекс 1 относительно оси s (т. е. интерференции 011, 111, 211 и т. д.). На вторых линиях слоев (верхних и нижних) лежат все интерференции, несущие индекс 2 относительно оси s и т. д. На горизонтальной линии (на экваторе) лежат все те решетки, которые имеют индекс 0 относительно оси s , т. е. параллельны оси (напр., 110, 030, 300 и т. д.). ⁴

Нас интересует здесь главным образом вопрос, какое значение это имеет для изучения целлюлозных волокон. Почти чистая диаграмма вышеописан-

¹ См., напр., R. Herzog и W. Gonell, Koll. Z. 35, 201 (1924); J. Katz и H. Mark, Z. f. Ch. 31, 105 (1925).

² M. Polanyi, Ztschr. f. Physik 7, 129 (1921); M. Polanyi и Weissenberg, Z. f. Physik, 9, 123 (1922); 10, 44 (1922).

³ N. 9, 337 (1921).

⁴ Впрочем необходимо отметить, что подобная диаграмма может возникнуть лишь тогда, когда в отдельном волокне много кристаллов лежат параллельно оси волокна, а также тогда, когда в каждом отдельном волокне лежит несколько немногочисленных более крупных кристаллов [соотв. более новым исследованиям К. Hess'а о выделении кристаллов целлюлозы из волокон рами, A. 456, 55 (1927)].

ного типа (диаграмма волокна или диаграмма с четырьмя точками) получается с теми волокнами, у которых наклонение мицеллярных рядов к оси волокна равно лишь 2° (лен, луб тутового дерева, хмеля, дрока). Здесь интерференции имеют вид столь коротких круговых сегментов, что практически их можно считать за точки. Для рами, имеющего угол наклонения от 4° до 7° , диаграмма волокна также состоит примерно из отдельных точек; но фотографирование ясно показывает, что имеется слабое удлинение их и переход в круговые дуги. Для льна, в котором оба ряда мицелл имеют наклон относительно оси волокна, равные 5° и 10° , диаграмма имеет скорее вид пятен, чем резко очерченных точек (Р. Герцог).¹

Существенно иную картину показывают волокна, обладающие спиралевидным расположением рядов мицелл. На рис. 120 изображена диаграмма хлопка, экваториальные полосы имеют форму коротких дуг и в этом отно-



Рис. 120. Рентгеноспектрограмма пучка параллельных хлопковых волокон.

Направление волокон вертикальное. Собственный снимок. Следует обратить внимание на серповидные максимумы интенсивности по периферической окружности, вверху и внизу по оси волокна.



Рис. 121. Рентгеноспектрограмма скрученного пучка волокон рами.

Направление волокон вертикальное. Собственное наблюдение. Следует обратить внимание на аналогию с диаграммой хлопковых волокон.

шении напоминают диаграмму волокна; но длина дуг значительно больше. Другие же стороны интерференции превратились в кольца, имеющие максимумы интенсивности. На изображенном здесь кольце ясно видны в вертикальном направлении (направление волокна) наверху и внизу максимумы интенсивности в виде серпа. Сходная картина получается при изучении скрученного пучка волокон с параллельным расположением кристаллитов. На рис. 121 изображена диаграмма раскрученного пучка рами. Эта диаграмма во многом совпадает с диаграммой пучка параллельных хлопковых волокон. Так как угол наклонения спирали относительно оси волокна можно изменять различным скручиванием, то таким образом можно исследовать влияние степени раскручивания на рентгеновский спектр. Для рентгеновского спектра не имеет значения, расположены ли кристаллиты спиралевидно в пучке волокон, или в отдельных волокнах.

¹ R. O. Herzog, N. 12, 956/957 (1924); ср. также H. Gonnell, Ztschr f Physik 25, 118 (1924).

К. Вейссенберг теоретически вычислил форму диаграмм спиралевидно расположенных кристаллитов.¹ Экспериментально найденные диаграммы по существу совпадают с теоретически вычисленными. Вейссенберг находит, что диаграмма имеет точки, дугообразные полосы различной длины и полные кольца Дебай-Шерера в определенных соотношениях, вертикальная же и горизонтальная оси диаграммы являются осями симметрии. Для волокон, состоящих лишь из одной системы спиралевидных рядов мицелл, угол наклона спирали может быть определен измерением длины интерференционных полос. На рис. 122 изображена нарисованная Вейссенбергом схема рентгеноспектрограммы пучка волокон со спиральной структурой. На рис. 108, стр. 408 изображено расположение интерференций на линиях слоев диаграммы целлюлозы, для волокон, имеющих приблизительно параллельное расположение кристаллитов.² На рис. 123 изображена еще одна рентгеноспектрограмма

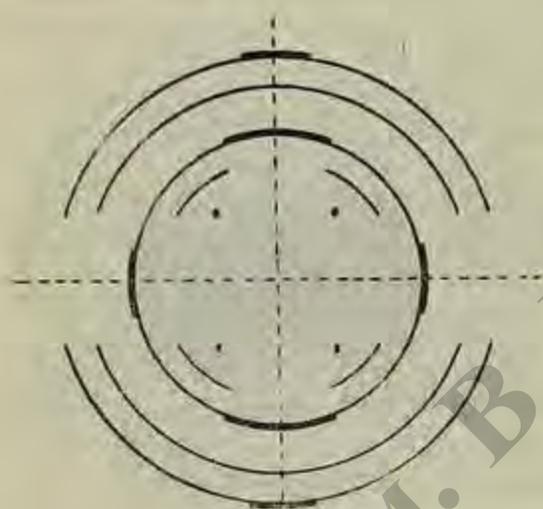


Рис. 122. Схема Вейссенберга, показывающая расщепление интерференционных окружностей на сегменты и точки при спиральной структуре волокна.



Рис. 123. Рентгеноспектрограмма параллельных волокон рами.

Параллельный пучок волокон. Направление волокон вертикальное. Собственный снимок.

параллельно расположенных волокон рами. Сравнивая оба рисунка, читатель сможет идентифицировать интерференционные пятна. Для пояснения укажем еще, что на экваторе, внутри, видна точка (110), которая плохо согласуется с подсчетом. Интерференция (200) настолько слаба, что ее нельзя отыскать на изображении. Следующая за ней интенсивная полоса принадлежит интерференции (020). Интерференция (020) играет большую роль в рентгенограммах набухшей и мерсеризованной целлюлозы; поэтому важно заметить себе обозначение этой точки.

3. Определение степени параллельности кристаллитов в волокнах, у которых кристаллиты расположены не вполне параллельно. Необходимо различать волокна с кристаллитами, расположенными недостаточно параллельно, от волокон с типично спиральной их структурой. Во многих отношениях диаграммы эти сходны, но все же их можно различить.

На рентгенограмме параллельных волокон интерференционные полосы тем длиннее, чем сильнее отклонение от параллельного направления. При беспорядочном расположении кристаллитов диаграмма состоит только из колец без

¹ К. Weissenberg, Ztschr. f. Physik 8, 20 (1921).

² M. Polanyi, N. 9, 339 (1921).

максимумов интенсивности. Чем сильнее отклонение от параллельности, тем ближе диаграмма к типу беспорядочного расположения кристаллитов. Отсюда можно судить о степени параллельности или определить ее количественно фотометрически; для этого выбирают такие интерференционные полосы диаграммы волокна, которые при исчезновении параллельности кристаллитов не перекрывают другие интерференции.

Для выражения степени параллельности в цифрах, можно представить себе, что волокно состоит из определенного процента совершенно параллельно расположенных кристаллитов, в то время как остальные кристаллиты расположены совершенно беспорядочно. Этот процент определяет степень параллельности.

Можно определить также степень параллельности из различных видов анизотропии. За меру анизотропии можно принять разницу показателей преломления в направлении волокна и перпендикулярно этому направлению $n_{D_1} - n_{D_2}$; можно принять за меру анизотропии — разницу диэлектрических постоянных $E_2 - E_1$, или же разницу коэффициентов магнитной проницаемости $X_2 - X_1$. Из нижеследующей таблицы Р. Герцога видно, что при помощи всех трех методов получаются довольно хорошо совпадающие результаты.¹ О технике исследования см. в оригинальной работе.

Степень анизотропии целлюлозы различного происхождения

Вещество	Магнитн. анизотропия $(X_2 - X_1) \cdot 10^6$	Электрич. анизотропия $E_2 - E_1$	Двойн. лучепреломл. $n_{D_2} - n_{D_1}$
Рами	0,066	4,84	0,0548
Медноаммиачный шелк, спря- денный с вытяжкой	0,025	2,54	0,0346
Вискозный шелк I	0,024	2,50	0,0339
Вискозный шелк II	0,010	1,90	0,0169
Вискозная пленка, растяну- тая на 32%	0,007	1,17	0,0115
Вискозная пленка, растя- нутая на 20%	0,004	0,77	0,0064

4. Отличаются ли мицеллы в направлении мицеллярных рядов особенно крепкой связью? Расщепляемость и полосатость волокон возбуждают вопрос о существовании особенно крепкой связи между мицеллами в направлении мицеллярных рядов. Можно себе, напр., представить, что мицеллы соединены в направлении мицеллярных рядов по длине в мицеллярные нити и что целлюлозные волокна построены из подобных нитей. В этом случае в волокнах рами подобные нити лежали бы почти параллельно, в хлопковых волокнах — по спиралям, в волокнах искусственного шелка — беспорядочно перекрещено с преимущественным расположением в направлении волокна. Мицеллярные ряды естественных волокон были бы тогда не только математическим понятием, но и обозначали бы действительно существующие элементы.

Другие загадочные явления также стали бы понятными при этом предположении, напр., факт особенно крепкой связи мицелл в направлении волокна, хотя должны существовать значительные промежуточные перегородки, далее различие крепости связи в направлении волокна и перпендикулярно к нему; стало бы также понятным различие набухания в воде в обоих направлениях.²

Наконец, это предположение в значительной мере подкрепляется опытом техники, на что обратили мое внимание некоторые товарищи, работающие

¹ R. O. Herzog, J. Physic. Ch. 30, 463 (1926).

² См. добавление к отделу Г.

в технике: из основательно „намертво“ перемолотых целлюлозных волокон нельзя сделать не только бумаги, но и пленок из вискозы, нитроцеллюлозы или ацетилцеллюлозы. Таким образом, пленку можно сравнить с бумагой, имеющей отдельные волокна субмикроскопической величины. Если эти волокна разрезать перпендикулярно направлению волокна на слишком короткие кусочки, то в пленке теряется связь.

Добавление

Определение решетки по рентгенограмме волокна

1. Определение периода идентичности в направлении оси волокна

Будет полезно здесь вкратце описать, как можно определить решетку какого-нибудь вещества по его диаграмме методом Поляний.

Ход вычисления подробно описан Р. Брилле¹ в его интересной докторской диссертации¹ на конкретном примере фибрина шелка (кристаллического вещества шелковых волокон). Вычисление для целлюлозы и целлюлозных эфиров производится совершенно аналогичным образом, но для них не опубликовано никаких подробных исследований. Я изложу вкратце вычисление Брилля, хотя оно и не относится к производным целлюлозы. Тот, кто хочет произвести вычисление по диаграмме какого-нибудь производного целлюлозы, может применить тот же метод.

Что касается подробных подсчетов Поляний,² очень ценно и кратко изложенных Брилле¹, то я приведу лишь ту часть, которая безусловно необходима для практического использования.

Если мы имеем волокнистое вещество, то необходимо приготовить пучок волокон, в котором отдельные волокна должны быть расчесаны по возможности параллельно. Часто бывает полезно просвечивать их на задней части диаграммы в желобе, проходящем перпендикулярно первичному лучу. Можно также закреплять пучки волокон в маленькую металлическую дужку, имеющую два желобка для пучка волокон. Если затруднительно держать волокна в пучке совершенно параллельными во время съемки, то может быть полезным пропитать натянутый, по возможности хорошо расчесанный пучок волокон очень небольшим количеством какого-нибудь аморфного склеивающего вещества (гумми-арабик, коллодий); затем пучок должен высохнуть на воздухе в натянутом состоянии. Этот пучок волокон просвечивают параллельным пучком монохроматических рентгеновских лучей, шириной 1—1,5 мм. Диаграмма должна иметь цилиндрическое отверстие, пучок волокон и фотографическая пластинка должны быть помещены перпендикулярно к первичному лучу. Наилучшее расстояние между аппаратом и пластинкой равно 3—6 см.

Если вещество состоит из хорошо образованных кристаллов величиной в несколько миллиметров, то по Поляний, Вейссенбергу и Марку можно получить диаграмму волокна при вращении кристалла во время съемки вокруг одной из его кристаллографических осей. Затем делают вторую и третью съемку, вращая соответственно вокруг других осей. Для проверки вращают еще раз вокруг диагонали и, если необходимо—вокруг второй диагонали. Для такого ориентирования кристалла, при котором ось вращения совпадает с определенным кристаллографическим направлением, часто бывает достаточным приделать к металлической палочке, образующей ось вращения камеры, маленький шарнир (можно получить у механика Лютге в Далеме); для более точных определений можно пользоваться головкой гониометра, которую можно установить в трех направлениях при помощи трех установочных винтов. Устанавливают под микроскопом (с крестом нитей в окуляре) при слабом увеличении так, чтобы кристалл при вращении оси занял положение по возможности параллельное одной нити.

С микроскопически малыми кристаллами можно получить диаграмму волокна лишь тогда, если они сгруппированы в параллельно ориентированные агрегаты. Подобное параллельное ориентирование удается иногда вызвать прессованием, но часто этот способ не дает достаточно хороших результатов.

В полученной подобным образом диаграмме волокна пытаются отыскать линии слоев и определить, какие интерференции принадлежат к каждой такой линии. Если интерференции сливаются, нужно попытаться их разделить, применяя более тонкие пучки, более узкую диафрагму и т. д. Затем определяют индексы интерференций на каждой линии слоев; расположенная наиболее центрально получает индекс 1. При этом чаще всего очень трудно установить, не были ли пропущены незамеченные слабые интерференции.

¹ R. Brill, Röntgenspektrographische Untersuchungen. (Доклад о химическом строении фибрина шелка), 1923. Я прибавил также кое-что из моего собственного опыта. К сожалению работа Брилля, произведенная в Kaiser-Wilhelm-Институте для исследования волокнистых веществ, отпечатана лишь на машинке. Ее можно получить под залог из Берлинской Университетской Библиотеки.

² M. Polanyi, Zschr. f. Physik 7, 149 (1921); M. Polanyi и K. Weissenberg, Zschr. f. Physik 9, 123 (1922) и 10, 44 (1922).

Для каждой интерференции определяют угол отражения θ по расстоянию a между препаратом и пластинкой и расстоянию $2r$ между двумя симметричными радиально расположенными интерференциями:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{r}{a},$$

где r обозначает расстояние интерференции от точки прохождения первичного луча. Отсюда вычисляют θ и $\frac{1}{2}\theta$. Для волокнистых веществ интерференции могут иметь вид довольно больших пятен вместо резко очерченных точек; чаще всего при этом достаточно принять середину пятна за положение интерференционной точки.

Далее определяют по диаграмме угол δ , образуемый линией, соединяющей интерференционную точку с точкой прохождения первичного луча и вертикальной осью диаграммы (осью волокна). Если обозначить через $2b$ расстояние в горизонтальном направлении между левой и правой точками с одинаковым индексом на одной линии слоев и через $2c$ — расстояния в вертикальном направлении между точками с одинаковым индексом верхней и нижней линии слоев, то:

$$\sin \delta = \frac{b}{r} \quad \text{и} \quad \cos \delta = \frac{c}{r}.$$

— Определяют $\sin \delta$ и $\cos \delta$ и для контроля еще раз вычисляют $\cos \delta$ из $\sin \delta$; затем берут среднее из обоих значений. Особенно при определении значения $\cos \delta$ расплывчатая форма точек может значительно понизить точность определения.

Затем определяют для каждой интерференционной точки произведение $\sin \theta \cdot \cos \delta$. Как показал Поляний, это произведение остается постоянным для всех интерференционных пятен одной линии слоев и определяется из уравнения:

$$l \lambda \varphi = \sin \theta \cos \delta,$$

где l — номер линии слоев, λ — длина волны монохроматического света и $\frac{1}{\varphi}$ — период идентичности в направлении оси волокна. Затем вычисляют для каждой интерференционной точки значение $\frac{1}{l\lambda\varphi}$ и соединяют в одну таблицу значения величин $\sin \theta$, $\cos \delta$ и $\frac{1}{l\lambda\varphi}$ или $l\lambda\varphi$. Бриллюэ при этом для своих измерений монохроматический свет K_{α} излучения меди (длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Для фибрина шелка Бриллюэ приводит таблицу:

Обозначение интерференции	$\sin \frac{\theta}{2}$	δ	$l\lambda\varphi$	
A_2	0,179	90°	0	Экватор
A_4	0,256	90°	0	
A_6	0,295	90°	0	
A_8	0,327	90°	0	1. Гипербола
I_2	0,214	58°	0,219	
I_4	0,344	71°	0,212	
II_2	0,239	12°30'	0,444	2. Гипербола
II_4	0,280	35°30'	0,437	
II_6	0,357	48°	0,424	
III_1	0,342	—	—	3. Гипербола
III_2	0,375	18°55'	0,657	

Так как эти вычисления для каждой отдельной интерференционной точки взаимно подкрепляют и проверяют друг друга, то значение с периода идентичности в направлении оси волокна можно считать особенно достоверным.¹

Из уравнения $l\lambda\varphi = 0,220$ вычисляется величина

$$\frac{1,54}{0,220} = 7,0 \text{ \AA}.$$

2. Контроль вычислений путем косых съемок²

После вычисления периода идентичности решетки в направлении оси волокна, устанавливая на различные линии слоев угол между пучком волокон и рентгеновским лучом β — наклоняют пучок, пластинка же остается в положении, перпендикулярном пучку рентгеновских лучей; таким образом волокна настолько наклоняются в отношении рентгеновских лучей, что может произойти

¹ Лишь сложность могла явиться причиной того, что не все линии слоев были замечены (напр., все четные линии слишком слабы для нумерации).

² Часто это излишне.

отражение от диатропных решетчатых поверхностей, соответствующих периодам идентичности $\frac{1}{\varphi}$, $\frac{1}{2\varphi}$, \dots , $\frac{1}{l\varphi}$. Как доказал Поляни и Волокно „установлено“ на линию слоев если:

$$\beta = 90^\circ - \arcsin \frac{l\lambda\varphi}{2}$$

Так как параллельность кристаллитов не совсем идеальна, то достаточно устанавливать наклон волокна с точностью до 1° .

Угол наклона оказывается равным:

$$\begin{aligned} \text{для первой линии слоев } \beta &= 84^\circ \\ \text{для второй линии слоев } \beta &= 77^\circ. \end{aligned}$$

При съемке $\beta = 84^\circ$ было выбрано двойное против обычного расстояние между пучком волокон и пластинкой с целью сделать видными также и те отражения, которые лежат совсем вблизи точки пересечения пластинки со световым лучом. Сперва показалось, что на экваторе появилось новое отражение, имеющее $\sin \frac{\theta}{2} = 0,090$, но это наблюдение осталось недоказанным, так как невозможно точно отграничить спектр излучения. Одновременно появляется на второй линии слоя отражение (11_0) на вертикальной средней линии.¹

Появление решетки, перпендикулярной оси волокна, показывает, что вполне допустимо выбирать в качестве относительных осей—ось волокна и два перпендикулярных ей направления; таким образом мы имеем ромбическую или высшую симметрию. Правда, моноклиническая решетка с углом между осями, мало отличающимся от 90° , дала бы, примерно, тот же результат.

Из отражения диатропной поверхности решетки получается на основании вышеприведенной формулы

$$\lambda\varphi = 0,220.$$

Так как определение значения $\lambda\varphi$ при помощи отражения диатропных поверхностей точнее чем определение из уравнения линий слоев, то в дальнейшем вместо вышеподсчитанной величины $\lambda\varphi = 0,217$, будет применено вычисленное значение $\lambda\varphi = 0,220$. Отсюда можно определить углы наклона для дальнейших косых съемок:

$$\beta_3 = 71^\circ, \beta_4 = 64^\circ, \beta_5 = 57^\circ, \beta_6 = 49^\circ, \beta_7 = 40^\circ.$$

Были сделаны съемки для β_3 , β_4 , β_5 и β_7 , но это не дало практически важных результатов. В то время как на экваторе и на первых трех линиях слоев отражения достаточно интенсивны, интенсивность их на высших линиях становится слишком слабой, так что измерение точек затрудняется и становится неточным. Значительное увеличение времени экспозиции привело к тому, что точки получились размазанными и не резкими, так что более длительное освещение также ничего не дало.

Из значения $\lambda\varphi = 0,220$ вычисляется период идентичности в направлении оси волокна

$$\frac{1,54}{0,220} = 7,0 \text{ \AA}.$$

3. Попытки определения двух других периодов идентичности решетки, исходя из рентгенограммы волокна

Определив $\lambda\varphi$, легко можно вычислить из найденных значений $\sin \frac{\theta}{2}$ для различных интерференций величину $\frac{\lambda}{2} \chi_{hk}^2$, предполагая решетку ромбической. Согласно Поляни для ромбических кристаллов существует уравнение

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 l^2 \varphi^2 + \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \chi_{hk}^2.$$

¹ Появление этого отражения, которое должно было бы существовать лишь при $\beta = 77^\circ$ показывает, что имеются кристаллиты, для которых кристаллографическое направление вместо параллельной оси волокна наклонено к оси не менее, чем на 7° .

Таким образом Бриллю получил следующую таблицу:

Интерференции	$\sin \frac{\theta}{2}$ найдено	$\frac{\lambda}{2} l \varphi$	$\frac{\lambda}{2} \chi_{hk}^2$	Индексы	$\sin \frac{\theta}{2}$ вычисл.
A ₁	(0,090)	0	(0,090)	100	0,083
A ₂	0,149	0	0,149	020	0,148
A ₃	0,179	0	0,179	210	0,182
A ₄	(0,225)	0	(0,225)	(030) (220)	0,223
A ₅	0,253	0	0,253	300	0,249
A ₆	0,294	0	0,294	040	0,296
A ₇	0,327	0	0,327	400	0,332
I ₁	0,184	0,110	0,148	021	0,184
I ₂	0,212	0,110	0,181	211	0,213
I ₃	(0,260)	0,110	(0,244)	301	0,272

Согласно формуле Рунге можно выразить величину $\frac{\lambda}{2} \chi_{hk}$ квадратным уравнением

$$\left(\frac{\lambda}{2} \chi_{hk}\right)^2 = 0,0069 h^2 + 0,0055 k^2.$$

Так как $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{\lambda}{2} l \varphi\right)^2 + \left(\frac{\lambda^2}{2} \chi_{hk}\right)^2$, то квадратное уравнение для пространственной решетки шелка принимает вид:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0069 h^2 + 0,0055 k^2 + 0,0121 l^2,$$

где h, k и l — индексы Миллера относительно трех осей.

В таблице сопоставлены величины, полученные по этому уравнению и найденные опытным путем:

Интерференции	$\sin \frac{\theta}{2}$ найдено	$\frac{\lambda}{2} l \varphi$	$\frac{\lambda}{2} \chi_{hk}$	Индексы	$\sin \frac{\theta}{2}$ вычисл.
I ₄	0,279	0,110	0,256	301	0,272
I ₅	0,325	0,110	0,306	141	0,327
I ₆	0,343	0,110	0,325	401	0,350
I ₇	(0,372)	0,110	(0,355)	421	0,380
II ₀	0,220	0,220	0	002	0,220
II ₁	0,240	0,220	0,095	102	0,235
II ₂	0,268	0,220	0,152	022	0,265
II ₃	0,280	0,220	0,173	202	0,276
II ₄	—	—	—	212	0,285
III ₁	0,334	0,220	0,251	302	0,332
III ₂	0,343	0,330	0,090	103	0,340
III ₃	0,373	0,330	0,176	213	0,377
III ₄	0,412	0,330	0,245	303	0,414

В связи с отсутствием большого числа вычисленных интерференций неуверенность при применении рунговского способа подсчета здесь еще больше, чем для обычных кристаллов. Поэтому, по моему мнению, из этих величин можно делать выводы лишь с большой осторожностью. Бриллю, в соответствии с тогдашними воззрениями (1923 г.), повидимому не считал эту неуверенность столь серьезной, как это нужно сделать сегодня.

4. Вычисление веса элементарного параллелепипеда

Из вышеприведенного квадратного уравнения получается ромбическая симметрия с периодами идентичности

$$a = 9,27 \text{ \AA}; \quad b = 10,4 \text{ \AA}; \quad c = 7,0 \text{ \AA};$$

Так как кристаллы имеют ромбическую форму, то

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4 \times 0,0069} = \frac{0,77^2}{0,0069}; \quad b^2 = \frac{\lambda^2}{4 \times 0,0055} = \frac{0,77^2}{0,0055}$$

Отсюда определяется объем элементарного параллелепипеда

$$V = 675 \text{ \AA}^3$$

Данные об удельном весе отварен. шелка колеблются в пределе от 1,33 до 1,46.¹ К сожалению, в данном случае мы также имеем неопределенность, встречающуюся для всех веществ подобного рода, в том числе и для производных целлюлозы. Определение по методу всплывания дает величину 1,35. Так как заранее нужно считаться с присутствием в шелке, кроме кристаллических, также и аморфных веществ, которые делают определение плотности кристалликов неопределяемым, то для уд. веса возможен интервал от 1,2 до 1,6. Отсюда определяется значение молекулярного веса M

$$\begin{array}{l} \text{для } n^* = 4 \quad 500 < nM < 660 \\ \quad \quad \quad \quad 125 < M < 165^2 \\ \quad \quad \quad \quad \cdot \quad n = 1 \quad 500 < M < 660^3 \end{array}$$

Во всяком случае M значительно меньше, чем можно было бы ожидать для белкового вещества.

Д. Набухание целлюлозы в воде

1. Определение набухания. Вопросы набухания, еще пятнадцать лет тому назад не вызывавшие особого интереса, в настоящее время являются центром внимания как научных, так и технических исследований. При набухании жидкость проникает в твердое тело, которое соответствующим образом увеличивается в объеме.

Увеличение размеров одинаково по всем направлениям лишь в определенных случаях, напр., в изотропных веществах. В целлюлозных же волокнах, обладающих значительной анизотропией (ср. стр. 402), набухание имеет в различных направлениях различную величину; в подобных случаях говорят о полярном или анизодиаметрическом набухании. Главные направления этой полярности имеют, как мы видели, тесную связь с главными направлениями оптической анизотропии. В связи с этим я еще раз напомню об основной работе Нэгели.⁴

В своей характерной форме набухание является типичным процессом, определяемым, по моему мнению, следующим образом: твердое, по видимости гомогенное вещество

а) поглощает жидкость, не теряя своей гомогенности;
 б) при этом объем его увеличивается, т. е. оно набухает;
 в) уменьшается внутреннее сцепление вещества, т. е. вещество приобретает большую обратимую растяжимость; оно разрывается при меньшем усилии, но при большем растяжении, оно становится мягким и гибким вместо твердого и хрупкого. Совокупность этих трех признаков, а, б, в, характеризует типичное набухание.

Набухание по своим свойствам совершенно противоположно пористому пропитыванию, которое свойственно пористым веществам. В этом случае:

а) жидкость поступает в видимые, заранее существовавшие пустоты;
 б) размеры твердого тела не увеличиваются;
 в) его сцепление не меняется.

¹ Ср. H. Silbermann, Die Seide, ihre Geschichte, Gewinnung und Verarbeitung, II т., изд. Дегенер в Лейпциге стр. 178 (1897).

² R. Brill, l. c.

³ R. Herzog, N. 12, 658 (1924).

⁴ C. v. Naegeli, Die Stärkekörner, Zürich 1858; C. v. Naegeli и S. Schwendener, Das Mikroskop. I или 2 изд.; C. v. Naegeli, Theorie der Gärung, München (1879).

Набухание и пористое пропитывание легко различимы во всех случаях кроме тех, в которых упомянутые пустоты не становятся слишком мелкими (примерно субмикроскопическими). Если же размеры пустот приближаются к величине молекул, оба понятия исчезают, как таковые. Эта предельная область все еще слишком мало исследована, хотя она могла бы дать интересные во многих отношениях результаты.

Целлюлоза и ее производные (эферы целлюлозы и т. п.) повидимому всегда обладают свойством набухать.¹ Даже препараты, полученные в микроскопических кристаллах, напр., ацетилцеллюлоза, триметилцеллюлоза и триэтилцеллюлоза, полученные по Гессу,² набухают в подходящих жидкостях. При этом можно наблюдать интересное явление, как хорошо образованный гомогенный кристалл впитывает жидкость, не теряя даже сперва своей гомогенности; при этом кристалл значительно увеличивается в объеме и, если набухание зашло не слишком далеко, сохраняет ограничивающие его правильные плоскости и ребра. Подобное же явление наблюдалось уже раньше для кристаллов белков.³

До сих пор не известно ни одного случая, когда целлюлоза или ее производное не набухали бы. Открытие не набухающей целлюлозы было бы в настоящее время важнейшим фактом в области целлюлозы.

Можно в общем различать ограниченное и неограниченное набухание. В первом случае дальнейшее поглощение жидкости приостанавливается в определенный момент, во втором случае твердое вещество переходит непрерывно в растворенное жидкое состояние. Большею частью можно различить оба вида набухания при соответствующих условиях. Если же растворенное вещество не распределено в образующемся растворе молекулярно-дисперсно, а лишь расщеплено до более крупных агрегатов, то трудно или почти невозможно провести резкую границу.⁴

Для объяснения набухания Нэгели, как известно (стр. 402), создал гипотезу, по которой набухающее вещество состоит из мелких субмикроскопических частиц, названных им мицеллами. По мнению Нэгели вода проникает между отдельными мицеллами и разъединяет их, окружая их жидкой оболочкой. Если предположить, что мицеллы являются оптически анизотропными частицами, имеющими в волокнах или клеточных стенках параллельную или спиральную ориентацию, то связь между полярностью набухания и оптической анизотропией становится понятной сама собой.

Сообразно взглядам того времени, Нэгели первоначально не различал резко мицеллы от обычных молекул. В этом виде его гипотеза соответствует взглядам других исследователей, напр., Бертолле, Овертона,⁵ Каца,⁶ и др. которые сравнивали набухание с образованием твердого раствора, т. е. с молекулярно-дисперсным проникновением жидкости в твердое вещество.

Особенно хорошо подходит эта гипотеза к набухающим кристаллам. Позднее Нэгели высказал точку зрения, по которой мицеллы значительно крупнее молекул, но меньше, чем микроскопически видимые частицы. Остается неразрешенным вопрос, как резко следует разграничивать молекулу от мицеллы. Мы еще не знаем насколько резко можно отличать крупные ассоциированные молекулы (вроде современного восприятия полисахаридов, каучука и белковых

¹ Для ориентирования в современном положении проблемы набухания я советую читателям обратиться к моим рефератам в „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ изд. J. Springer, Берлин, 1924 г., 3, 316 до 404 (1924) и 4, 154 до 213 (1925).

² K. Hess, Zt. Angew. 37, 993 (1924); K. Hess и G. Schultze, A. 444, 266 (1925); K. Hess и G. Schultze, N. 13, 1003 (1925); K. Hess, Koll. B. Ambronn-Festschrift, 93, август (1926); K. Hess и H. Pichlmayr, A. 450, 29 (1926); K. Hess и A. Müller, A. 455, 205 (1927).

³ См. Schimper, Z. Kr. 1880; G. Maillard, Rev. gen. des Sciences pures et appliquées 1898, 608 до 614; Ergebn. d. exakt. Naturw. 3, 324 (1924).

⁴ Ср. также исследования K. Hess и G. Schultze, A. 448, 99 (1926); там тщательными микроскопическими опытами было доказано, что ацетилцеллюлоза при растворении может быть расщеплена до мельчайших элементов (до ангидрида глюкозы). Это же K. Hess позднее доказал для других производных целлюлозы.

⁵ E. Overton, в книге W. Nageli, Lehrbuch der Physiologie des Menschen, изд. Vieweg, Брауншвейг 785 до 799 (1906/1907).

⁶ J. R. Katz, Z. El. Ch. 17, 800 (1911).

вещества)¹ от мелких кристалликов. Далее мы еще очень мало знаем о силах, удерживающих элементарные частицы в ассоциированных молекулах.²

2. Гистерезис и обратимость набухания. Набухание лишь в первом приближении является процессом обратимым. При точных измерениях часто находят изменение, не исчезающее после возвращения процесса набухания в исходное положение. Эти соотношения очень хорошо поддаются изучению при набухании в водяном паре. При внесении предварительно высушенного типичного набухающего вещества (полисахариды, белковые вещества и т. п.) в пространство, наполненное водяным паром различной концентрации, можно получить, приблизительно определяя каждый раз равновесие, определенную кривую зависимости содержания воды от упругости пара. Если мы проведем затем те же опыты в обратном порядке и закончим опытом с сухим веществом, то по моим наблюдениям для всех набухающих веществ получается кривая аналогичная первой, но смещенная вправо.³ Это явление называется гистерезисом.

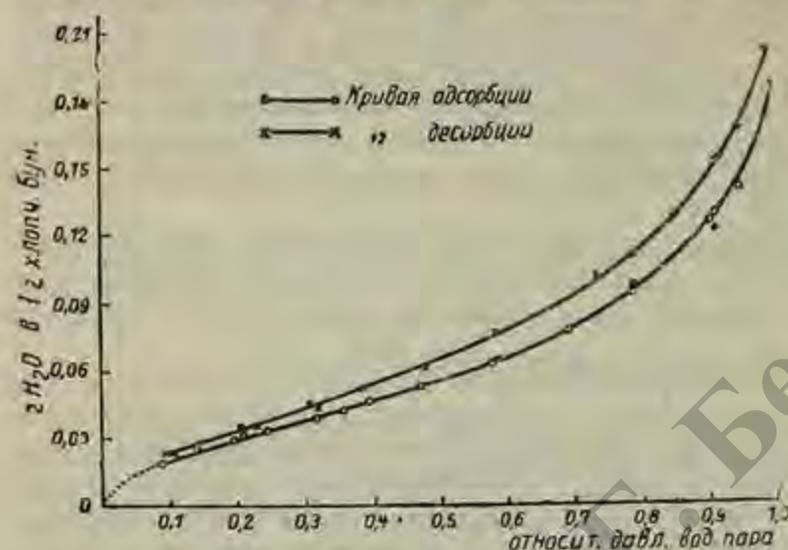


Рис. 124. Гистерезис при поглощении воды и удалении воды в атмосфере водяного пара (опыты Уркварта и Вилльямса).

чардс'ом⁴ позже Куйраи, Котайяши и Торрийяма,⁵ а также А. Урквартом и А. Вилльямсом⁶ (рис. 124).

Впрочем гистерезис наблюдается у твердых тел не только при их набухании, но, собственно говоря, при всех изменениях их состояния. Очевидно гистерезис характерен не для набухания, а для твердого тела. Хотя это до сих пор еще мало исследовано, но весьма вероятно, что все явления набухания сопровождаются в большей или меньшей степени гистерезисом, хотя он может быть менее заметным, чем при набухании в водяном паре. Во всяком случае при всяком более или менее точном исследовании набухания необходимо считаться с возможностью гистерезиса.

Кроме того существуют еще другие недостатки в отношении обратимости; истинная связь обратимости с гистерезисом в настоящее время еще недостаточно выяснена, напр., не разъяснено весьма важное в писчебумажном производстве явление уменьшения набухания в случае, если целлюлоза была предварительно высушена. Можно вообще принять, что набухание и растворимость тем меньше, чем сильнее была подсушена предварительно целлюлоза.

Наконец, при набухании целлюлозы в водных растворах кислот и щелочей или же в медноаммиачном растворе наблюдается удивительная граница концентрации реактивов. Ниже этой границы наблюдается, правда, неко-

¹ Ср. K. Hess, Z. El. Ch. 26, 232 (1920); A. 435, 103 (1923); P. Karrer, Helv. 3, 624 (1920); H. Pringsheim, N. 12, 360 (1924); E. Abderhalden, N. 12, 716 (1924); J. Katz, N. 13, 411 (1925) и др.

² Для обсуждения этого вопроса ср. также мои работы в *Ergebn. d. exakten Naturw.* 4, 185 до 188 (1925).

³ Z. El. Ch. 17, 800 (1911); Koll. B. 9, 43 (1916).

⁴ D. O. Masson и T. W. Richards, Proc. 78, 412 (1906).

⁵ Kujirai, Kotayashi и Torriyama, J. Ind. 42, 894 (1923).

⁶ A. Urquhart и A. Williams, T. Inst. 41, 130 (1924).

торое набухание, но оно мало и довольно обратимо. Выше этой границы набухшее вещество теряет способность сокращаться до первоначального объема после удаления растворителя. Уже Нэгели различал оба эти вида набухания.¹ Он объяснял остающееся изменение уменьшением мицелл; верно ли вообще это предположение и насколько оно верно, в настоящее время решить окончательно еще нельзя.

3. Определение содержания воды в целлюлозе. Недостаточно сушить целлюлозу в сушильном шкафу при 105—110°. Опыт показывает, что при этом удаляется не вся вода, связанная при набухании; температура и влажность воздуха, в котором производится сушка, влияют хотя и незначительно, но все же заметно. Поэтому при точных исследованиях следует сушить в токе сухого водорода при 120—125°, как это делали Ост и Вестгофф.² Собственно говоря, то же затруднение встречается для всех набухающих веществ, но они часто не выдерживают столь высокой температуры, как целлюлоза. Целлюлоза, высушенная подобным образом, имеет состав, точно соответствующий $C_6H_{10}O_5$.

Согласно К. Гессу,³ той же степени сушки можно достигнуть при 100° над фосфорным ангидридом при давлении в 10-15 мм. Этот вид сушки надо признать самым целесообразным. Впрочем ту же сушку можно провести еще скорее в токе подогретого сухого воздуха.

4. Определение максимума набухания при ограниченном набухании возможно лишь для веществ, имеющих простые плоские грани, так что они после окончания набухания могут быть обсушены и взвешены. Из увеличения веса определяется набухание. Этот метод применим, напр., для пленок из гидратцеллюлозы. К сожалению этот метод не применим для различных волокон (естественных и искусственных). Правда, для этого случая не имеется также никакого другого достаточно достоверного метода. Во многих случаях может помочь центрофугирование;⁴ но во всяком случае способ этот сомнительный. При сравнительных исследованиях для изучения степени набухания иногда можно ограничиться измерением какого-нибудь следствия набухания, напр., утолщения и укорочения волокон. Но точное определение веса поглощенной жидкости, к чему часто стремятся, не поддается определению подобным способом.

Для определения действительного максимума набухания изучение набухания в водяном паре или в парах других жидкостей дает слишком ненадежные результаты. Для точных измерений пригодно лишь изучение набухания при полном окутании в соответствующую жидкость. Повидимому, небольшие колебания степени насыщения в паровом пространстве значительно влияют на набухание и являются причиной ненадежности метода.⁵

5. Набухание целлюлозы в чистой воде. Можно производить набухание в гомогенных жидкостях или в смеси нескольких жидкостей. Набухание в чистой жидкости всегда значительно проще, чем набухание в смеси жидкостей или в растворах. Поэтому я сперва ограничусь набуханием в несмешанных жидкостях, а именно—набуханием в воде, так как только для этого набухания имеется достаточно большой экспериментальный материал, пригодный для ясного изложения основ явления.⁶

¹ C. v. Naegeli и S. Schwendener, *Das Mikroskop*, изд. W. Engelmann, Leipzig, 424 (1867).

² H. Ost и F. Westhoff, *Ch. Z.* **33**, 197 (1909).

³ K. Hess, частное сообщение; J. Katz, *Koll. B.* **9**, 47 (1916).

⁴ Описание этого метода см., напр., у Coward и Spencer, *T. Inst.* **14**, 32 (1923). Отклонение приведенных им кривых адсорбции едкого натра хлопком от кривых, полученных по известному способу Фивега, можно принять за меру точности метода центрофугирования (см. ниже).

⁵ Подробное обсуждение этого явления, описанного впервые Deluc (1791) и затем v. Schröder (1903), я дал в реферате о набухании I в *Ergebn. d. exakt. Naturw.*, **3**, 343 до 346.

⁶ О набухании в несмешанных органических жидкостях я привел весь существующий материал в реферате о набухании II в *Ergebn. d. exakt. Naturw.* **4**, 154—213 (1925).

Так как набухание всегда влечет за собой ряд различных изменений, то правильный обзор явлений набухания возможен лишь при одновременном изучении всех изменений для одного и того же объекта. Необходимо также всегда учитывать, что набухание в значительной мере зависит от исследуемого препарата и от его предыдущей истории. Нельзя во всех случаях хлопок одного происхождения приравнять другому хлопку. Волокна — это выросшие, созданные живой природой продукты, так что мы не имеем никаких оснований предполагать, что все волокна одного вида целлюлозы, даже одного и того же образчика целлюлозы набухают совершенно одинаково.¹ В искусственно полученных набухающих веществах набухание зависит также в большой мере от способа их получения и от всей предыдущей их истории. До сих пор отсутствуют исследования различных изменений, возникающих при набухании одного и того же препарата целлюлозы. Я должен поэтому ограничиться описанием наблюдений, полученных с различными препаратами и провести между ними сравнение.

а) *Изменение размеров и формы при набухании.* Ф. Хенель² подробно изучал изменения при набухании естественных волокон. Он нашел, что длина волокон меняется лишь незначительно, не более 0,1%; в то же время набухание проявляется главным образом в поперечных размерах. Для поперечных размеров Хенель приводит величину набухания от 20% до 30%. Мне эти цифры все же кажутся чересчур великими, так как все количество воды, поглощенной из насыщенного водяного пара, равно лишь 10%—20%. Это противоречие должно быть разъяснено. Уилхоус и Александер³ нашли при исследовании поперечных сечений хлопкового волокна, сделанных микротомом, что подобные сечения увеличиваются при набухании в воде даже на 40%—42% (увеличение поверхности). Но остается нерешенным вопрос, не набухают ли вследствие повреждения кутикулы поперечные сечения иначе, чем неповрежденные волокна.⁴

Этот вопрос также еще подлежит разрешению.

Все же остается установленным, что в целлюлозных волокнах главное набухание (в воде) происходит в поперечном направлении.⁵ При набухании в концентрированных растворах, как мы еще увидим дальше, волокна значительно сокращаются по длине; это явление еще недостаточно разъяснено (при этом перейден предел обратимости).

Микроскопические исследования, особенно исследования в поляризованном свете, показывают, как мы видели, что мицеллы лишь в немногих волокнах, особенно в волокнах рами и лубяных, лежат приблизительно параллельно друг другу и оси волокна. В большинстве других волокон мицеллы расположены по спирали, часто в виде двух или более перекрещивающихся спиралей (см. отд. Д). При набухании увеличивается толщина волокон и в тех местах, в которых завитые по спирали фибриллы не могут удлиняться, поверхность цилиндра, вокруг которого обернуты спирали, должна укоротиться (подобно тому, как сокращается при замачивании натянутая веревка).

При сложности строения некоторых волокон неудивительно, что они иногда сначала несколько удлиняются и затем сокращаются при большем увлажнении. Это свойство было подробно изучено около 100 лет тому назад Делюком, когда он подыскивал хорошие нити для гигрометров; Делюк приводит данные об изменениях волокон, которые представляют интерес и до настоящего времени.⁶ Делюк доказал, пользуясь простым методом, что это явление зависит от взаимного переплетения волокон, и что поперечное сечение через подобное переплетение, перпендикулярно к направлению фибрилл, не показывает подобных усложнений.

Искусственные волокна (искусственный шелк) набухают значительно сильнее, чем естественные волокна. Сечения различных искусствен-

¹ Наоборот, можно ожидать, что способность набухать в воде довольно различна. Действительно, напр., R. Willows и A. Alexander, T. Inst. 12, 229 (1922) нашли, что набухание сечений отдельных хлопковых волокон различалось более чем на 100%.

² F. v. Hohnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, Wien u. Leipzig, 2 изд., стр. 21—23.

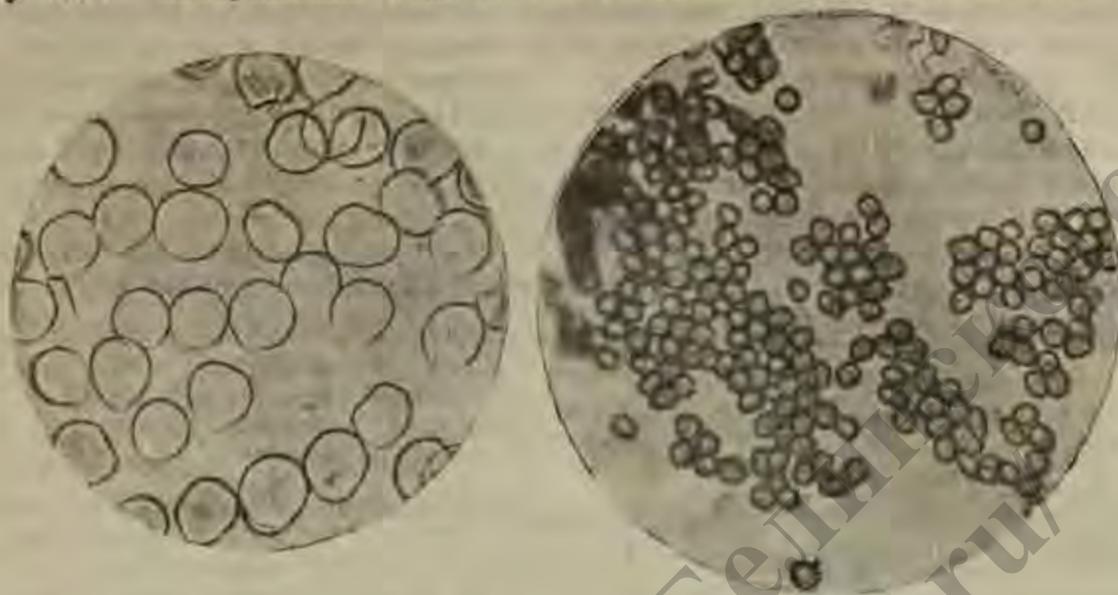
³ R. Willows и A. Alexander, T. Inst. 12, 99 (1922).

⁴ Следует сравнить результаты, полученные Willows и Alexander при исследовании набухания подобных сечений в растворе едкого натра.

⁵ Ср. F. v. Hohnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, Wien u. Leipzig, 2-е изд., стр. 20—23.

⁶ Deluc, Philosophical Transactions 6, 1—42 и 309—421 (1791).

ных волокон имеют иногда форму довольно неправильной замкнутой кривой. Для многих проблем из области набухания бывает важно установить, до какой степени форма сечения приближается к окружности; поэтому я привожу здесь изображения подобных сечений. Подробности можно найти



Вискозный шелк, пряденный в серной кислоте. Сечение почти круглое.

Тонковолокнистый медноаммиачный шелк (шелк Адлер).



Вискозный шелк (Кюттнер 1914).

Нитроцеллюлозный шелк, денитрованный (Метеор).



Медноаммиачный шелк (Сириус).

Медноаммиачный шелк (Эксцельсиор).

Рис. 125. Формы сечения элементарных волокон искусственного шелка. (По Рейнталеру, „Искусственный шелк“, стр. 68, 80, 81, 84).

в книге Рейнталера: „Искусственный шелк“, ¹ откуда взяты эти изображения. Для измерения величины набухания А. Герцог ² погружает волокна в подходящую массу, напр., в парафин, затем делает известным способом

¹ J. Springer. Берлин (1926).

² A. Herzog, Die mikroskopische Untersuchung der Seide und Kunstseide, J. Springer, Berlin, 1924 Textile Forschung, 1 (1921). Там же подробно описана техника испытания.

срезы при помощи микротомы и сравнивает величину сечения сухого и набухшего волокна. Поверхность измеряется числом квадратиков окулярного микрометра, или при проектировании этих квадратиков при помощи интегратора. Волокна искусственного шелка набухают также главным образом перпендикулярно к направлению волокна. В направлении же самого волокна набухание имеет различную величину в зависимости от рода искусственного шелка (правда, значительно меньшую, чем при равномерном набухании, но гораздо большую, чем у естественных волокон). Набухание в направлении волокна достигает иногда 10%, но часто бывает гораздо меньше. Мицеллы искусственного шелка лежат очевидно не столь правильными параллельными рядами, как у естественных волокон.

Нижеследующая таблица А. Герцога¹ содержит данные об изменении искусственного шелка при набухании в воде. Бросается в глаза малая величина набухания ацетатного шелка.

Род искусств. шелка	Форма поперечн. сечения	Увеличен. длины в %	Линейн. увеличен. поперечн. сечения в %	Увелич. площади поперечн. сечения в %	Увелич. объема в %	Уменьшен. крепости в %
Медн. шелк	Почти кругл. . . .	3,7	32	62	68	73
Нитрошелк (Ленерт)	Неправильн. грубо-изрезан. . . .	0,8	10	45	46	67
Вискозн. шелк	Почковидн. сильно вогн.	4,8	29	66	74	68
Ацетатн. шелк	Эллиптич.	0,14	0,6	5,7	6,0	21

б) *Выделение тепла при набухании.* Выделение тепла при набухании естественной целлюлозы протекает так же, как и при других набухающих веществах. Бросается лишь в глаза, что максимальное выделение

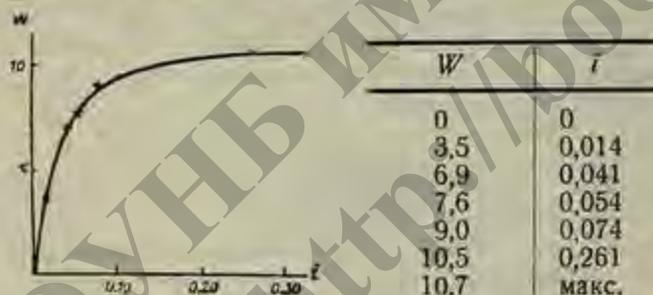


Рис. 126. Зависимость теплоты набухания целлюлозы от степени набухания.

тепла (при максимуме набухания) у целлюлозы несколько меньше, чем у большинства других набухающих веществ; этому соответствует и небольшая величина набухания в максимуме набухания целлюлозы. Я нашел, что выделение тепла протекает для беззольных фильтров (Шлейхер и Шюльль № 589) в зависимости от степени набухания следующим образом (обозначим степень набухания через i , и выделение тепла W в кал., при поглощении 1 г вещества — 1 г воды):²

Теплота набухания при максимальном набухании равна 10,7 кал. Розенбом³ нашел для другой целлюлозы (также фильтровальная бумага) величину 9,6 кал. Для других набухающих веществ (крахмал, белковые вещества) выделение тепла равно от 20 до 30 кал.

в) *Упругость водяного пара частично набухшей целлюлозы.* Было предложено много способов определения упругости водяного пара набухших веществ.⁴ Согласно моему опыту, наиболее простым и надежным способом

¹ A. Herzog, Textile Forschung, Heft 1 (1921).

² J. Katz, Koll. B. 9, 64 (1914).

³ Rosenbohm, Koll. B. 6, 177 (1914).

⁴ Ср. обзор методов определения у А. Кuhn, Ueberblick unserer jetzigen Kenntnisse über Wasserbindung in Kolloiden Koll. Z. 35, 275 (1924). Относительно динамических методов см. также J. Katz в Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 4, 154 (1925).

является оставление целлюлозы в эксикаторе по возможности без температурных колебаний над различными смесями серной кислоты с водой, имеющими известную упругость водяных паров; определяется прибыль или убыль веса, т. е. количество поглощенной или испаренной воды при достижении постоянства веса при известной концентрации серной кислоты. Как уже было указано в § 2 этой главы, необходимо при этом учесть гистерезис.

В первом приближении этого можно достигнуть, высушивая предварительно все сравниваемые образцы над серной кислотой при комнатной температуре, или же насыщая все образцы водой в водяном паре; лишь после этого их помещают в маленькие эксикаторы над различными смесями серной кислоты.¹ Так, для предварительно высушенной целлюлозы, той же, которую я применял для определения выделения тепла, я нашел стоящие рядом относительные величины упругости водяного пара.

h	i
0	0
0,020	0,008
0,048	0,0195
0,200	0,0315
0,420	0,041
0,620	0,067
0,793	0,093
0,857	0,112
0,915	0,139
0,965	0,192



Рис. 127. Зависимость относительной упругости водяного пара набухшей целлюлозы от степени набухания.

Еще лучше можно избежать влияния гистерезиса, определяя равновесие, начиная с обоих концов и принимая среднее значение обеих величин содержания воды за равновесное значение. При этом получается кривая подобной же формы, несколько смещенная вправо.² Исследования гигроскопичности препаратов целлюлозы (напр. изучение влияния мерсеризации и т. п.) следовало бы производить только при помощи этого метода. С его помощью лучше всего выясняется сродство воды с целлюлозой, в противном же случае легко можно сделать ошибочные выводы.

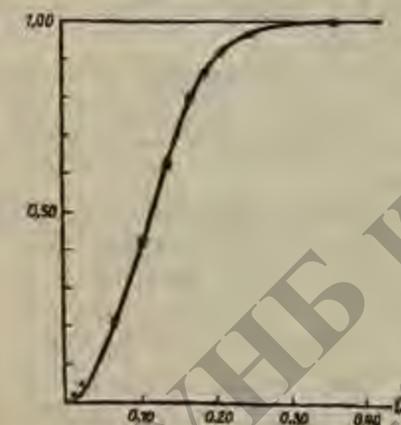


Рис. 128. Зависимость относительной упругости водяного пара набухшего кератина от степени набухания.

Найденная S-образная форма кривой типична для всех набухающих веществ (полисахаридов, белковых веществ).³ На основании существующего опыта кривая всегда начинается для малого содержания воды почти горизонтально, затем оборачивается выпуклой стороной вниз, далее имеет точку перегиба, оборачивается вниз вогнутой стороной и кончается почти горизонтально при максимуме набухания.

Упругость водяного пара позволяет определить сродство частично набухшего вещества к воде. Как известно, свободная энергия, легко вычисляемая из упругости водяного пара, является мерой сродства набухшего (соотв. частично набухшего) вещества к воде. Условие равновесия между частично набухшими телами определяется тем, что все набухающие вещества одной системы должны иметь одинаковую упругость пара.⁴

¹ Ср. J. Katz в *Ergebn. d. exakt. Naturw.* **3**, 374 (1924).

² Аналогичные кривые см. у D. Masson и T. Richards, *Proc.* **78**, 412 (1906); A. Urquhart и Williams, *T. Inst.* **40**, 130 (1924); Kujirai, Kothuyashi и Torriyama, *J. Ind.* **42**, 894 (1923).

³ J. Katz в *Ergebn. d. exakt. Naturw.*, J. Springer, Berlin **3**, 374 (1924); Koll. **B. 9**, 1 (1916).

⁴ Упругость пара является мерой термодинамического потенциала; по известному закону Гиббса условием равновесия является одинаковая величина термодинамического потенциала каждой отдельной компоненты системы во всех фазах.

г) *Сокращение объема.* Для всех набухающих веществ объем набухшего вещества равен примерно сумме объемов ненабухшего твердого вещества и поглощенного количества жидкости. Но это правило неточно. При точных измерениях оказывается, что объем набухшего вещества всегда несколько меньше указанной суммы объемов. Сокращение объема, отнесенное к 1 г сухого вещества, зависит от степени набухания (по закону гиперболы).¹ Кривая очень похожа на кривую выделения тепла при набухании.

Сокращение объема s какого-нибудь вещества в среднем тем больше, чем больше выделилось тепла W при набухании. Соотношение для всех веществ, типично набухающих в воде, является величиной одного порядка и для малой степени набухания лежит между $10 \cdot 10^{-4}$ и $32 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кал}$.

h	i	Уменьш. свободной энергии $\frac{1252}{10} \lg^{10} \frac{h_2}{h_1}$	Выделение тепла $\left(\frac{dW}{di}\right)_1 - \left(\frac{dW}{di}\right)_2$
0,048	0,0195		
0,207	0,0315	44 кал	50 или 30 ³
0,420	0,0410	21 кал	23 или 23 ³

д) *Соотношение между выделением тепла и уменьшением свободной энергии при набухании.* Выяснилось, что для всех исследованных до сих пор веществ, набухающих в воде, выделение тепла равно примерно уменьшению свободной энергии при набухании.² Это означает, что набухание происходит главным образом за счет притяжения между цел-

люлозой и водой, а не за счет диффузии воды, как это имеет место при смешении в разбавленных растворах.⁴

В вышеприведенной таблице приведены числа, полученные для целлюлозы.⁵

Большая точность к сожалению трудно достижима вследствие трудности экспериментального определения дифференциального частного для системы, обладающей гистерезисом.

е) *Уменьшение сцепления при набухании.* Общеизвестно, что набухающие вещества в сухом состоянии тверды и хрупки, в набухом же состоянии — мягки и гибки. Количественно это проявляется в увеличении обратимой растяжимости.

Следующие цифры характерны для изменения модуля эластичности в зависимости от степени набухания (Рейнке,⁶ модуль эластичности для набухшей ламинарии) см. табл. на след. стр.

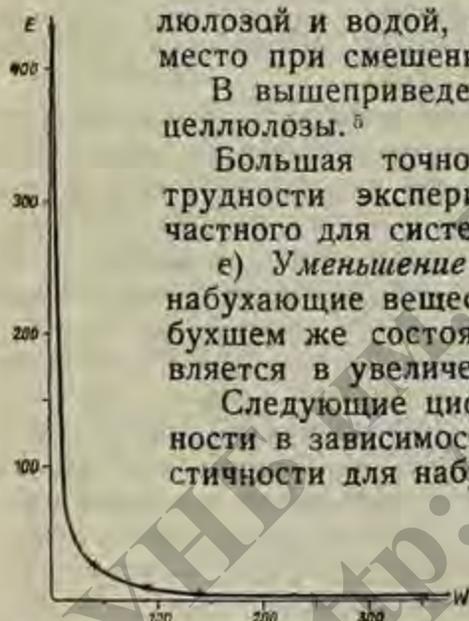


Рис. 129. Зависимость модуля эластичности ламинарии от степени набухания (по Рейнке).

При большой степени набухания модуль эластичности падает до небольшой дробной части его величины для сухого вещества. При очень сильном набухании вещество приобретает исключительно большую растяжимость, что хорошо известно для желатины, которая в этом состоянии становится каучукоподобной; вода при набухании действует как

эластификатор.⁷

Как правило можно считать, что вещество в набухом состоянии разрывается при большем или том же растяжении, как и сухое вещество; в то

¹ J. Katz, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 3, 381 (1924).

² J. Katz, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 3, 388 (1924).

³ Смотря по тому, взята ли для вычисления количества выделившегося при набухании тепла формула $W = \frac{Ai}{B+i}$ или $W = \frac{Ai}{(B+i)^2}$ для определения дифференциального частного. Обе формулы одинаково хорошо определяют теплоту набухания в зависимости от степени набухания).

⁴ J. Katz, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 3, 307 (1924); 4, 207 (1925).

⁵ J. Katz, *Koll. B.* 9, 111 (1926).

⁶ J. Reinke, *Hansteins botanische Abhandlg.* 4, 1 до 137 (1879).

⁷ В смысле F. Hofmann'a.

При определении крепости отдельных волокон нужно кроме того помнить, что они не имеют изотропного строения. Поэтому они имеют не одну константу эластичности, а несколько. Мы ограничимся в этом отношении указанием на интересную работу Ауэрбаха,¹ из которой видно, что в среднем модуль эластичности в направлении волокна в десять тысяч раз больше, чем в поперечном направлении. Модуль эластичности в направлении, перпендикулярном к оси волокна, был подсчитан из модуля кручения.

Для некоторых сортов хлопка максимальная крепость на разрыв лежит при 70%—80% относительной влажности воздуха.² Благодаря поглощению влажности волокна становятся также мягче и более гибкими. Это изменение свойств также особенно сильно проявляется при относительной влажности воздуха, равной 70%—80%. Эти проявления силы сцепления волокон, как известно, столь важны для техники, что необходимо всегда учитывать содержание влажности (напр. на текстильных фабриках в прядильных залах поддерживается определенная влажность).

Так как рами не набухает в продольном направлении, то следовало бы ожидать, что крепость и разрывное растяжение этих волокон не меняются при набухании. Оказывается, однако, что это предположение отнюдь не оправдывается; изменения разрывного растяжения и крепости проявляются сильно, как видно из следующей таблицы Каргера и Шмида.³

Вещество	Разрывн. растяжение в % при относит. влажности				Крепость в кг/мм ² при влажности			
	0%	50%	около 70%	100%	0%	50%	около 70%	100%
Рами	1,7	2,3	1,0	4,0	28,4	39,8	38,8	9,3
Искусств. вискозн. шелк	2,7	12,1	14,7	18,3	15,6	8,2	9,4	5,0

До сих пор остается невыясненным и мало понятным, почему столь сильно меняются крепость и разрывное растяжение при набухании рами. Вискозный шелк несколько сильнее набухает в направлении волокна, что могло бы объяснить его поведение; но и в этом случае, наверное, большое значение имеет анизотропность волокон.

	Абс. крепость в кг/мм ²		Потеря в %
	Возд. сух.	Мокрый	
Китайский шелк сырец	53,2	46,7	12
Французск. шелк сырец	50,1	40,9	19
Шелк Шардонне (нитро-шелк)	14,7	1,7	88
Шелк Ленера (вискозный шелк)	17,1	4,3	75
Шелк Штреленерта (нитро-шелк)	15,9	3,6	77
Глянцштокф (медноамм. шелк)	19,1	3,2	83
Вискозный шелк	11,4	3,5	69

Искусственный шелк из так наз. гидратцеллюлозы при смачивании водой очень сильно набухает в ширину и лишь немного в длину. При этом в значительной мере теряется сцепление искусственного шелка; он становится мягким и растя-

жимым. Растяжение становится необратимым и крепость сильно уменьшается. Таблица Штреленерта⁴ дает сводку соответствующих величин.

¹ R. Auerbach, Koll. Z. 32, 369 (1923).

² См. напр. В. Schwalbe, стр. 11; Ср. также J. Karger и E. Schmid, Ztschr. techn. Physik 6, 124 (1925). Является ли этот феномен следствием спиральной структуры волокон или имеется более глубокая причина?

³ J. Karger и E. Schmid, Ztschr. techn. Physik 6, 124 (1925).

⁴ R. Strehlenert, Ch. Z. 25, 1101 (1901).

Правда, впоследствии был получен искусственный шелк с лучшей крепостью, но все же осталось большое различие в сравнении с натуральным шелком (ср. также данные, приведенные А. Герцогом, помещенные в табл. на стр. 440). Таблица показывает основной недостаток волокон из так наз. гидратцеллюлозы, полученных растворением и вторичным осаждением: небольшую крепость во влажном состоянии, которая, в зависимости от способа получения, равна лишь 15%—50% крепости сухого волокна. Наилучшей крепостью во влажном состоянии обладает медноаммиачный шелк, полученный при прядении с большой вытяжкой. Авторы, напр. А. Герцог,¹ Ф. Рейнталер² и др. повсюду считают, что потеря крепости является следствием повышенной способности набухания гидратцеллюлозы.

В общем, согласно их указаниям, уменьшение крепости прямо пропорционально изменению площади поперечного сечения при набухании; ведь набухание происходит почти исключительно лишь по толщине. После сушки можно вновь достигнуть первоначальной крепости. Я хочу здесь заметить, что для меня не совсем понятно, как может набухание по толщине влиять на уменьшение крепости; можно было бы скорее предположить, что на уменьшение крепости влияет набухание в продольном направлении. Но очевидно это не так. Связь между набуханием и уменьшением крепости еще не может считаться достаточно выясненной. Решающим фактором является может быть мягкая консистенция или большая пластичность набухшего волокна. Нужно также принять во внимание, что согласно вышеприведенным опытам Каргера и Шмида, рами также теряет две трети своей крепости при набухании. А эти волокна набухают почти исключительно в направлении поперечном оси волокна.

Недостаточная крепость искусственного шелка во влажном состоянии имеет исключительно большое техническое значение; удивительно, потому, что до сих пор на эту тему опубликовано мало исследований и теория этого явления остается все еще мало выясненной.³

ж) *Пластичность.* До сих пор отсутствуют точные данные об изменении пластичности естественных и искусственных волокон при набухании. Эти данные были бы весьма ценными для разъяснения вопросов, связанных с крепостью. В связи с этим необходимо заметить, что кипящая вода вызывает некоторую пластичность целлюлозы, хотя и не в той мере, как у шерсти. Пластичность заметна, напр., при прохождении увлажненных тканей через горячие валы. Также известна пластичность дерева при повышенной температуре; на этом свойстве основано производство гнутых предметов (напр., венской мебели, бочек и др.). Во всех этих случаях предварительное сильное набухание очевидно усиливается действием повышенной температуры.

з) *Электропроводность целлюлозы как функция степени набухания.* Эта связь имеет большое практическое значение, так как целлюлоза часто применяется, как изоляционный материал для электропроводки. С чисто научной точки зрения также интересно узнать, какова подвижность ионов электролитов в набухшем веществе. Как известно, гель желатины при концентрации желатины в 1—2% имеет практически ту же электропроводность, что и раствор электролита той же концентрации без желатины. Но сухие набухающие вещества являются прекрасными изоляторами. Между обоими состояниями должна лежать теоретически чрезвычайно интересная промежуточная

¹ A. Herzog, Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide, J. Springer Berlin, напр., стр. 47 (1924).

² F. Reinthaler, Die Kunstseide, J. Springer, Berlin 97 (1926).

³ Способы улучшения крепости во влажном состоянии описаны в книгах об искусственном шелке, напр., K. Süvern, Die Kunstseide, F. Springer, Berlin (1926); F. Becker, Die Kunstseide, изд. W. Knapp, Halle (1912); F. Reinthaler, Die Kunstseide, изд. F. Springer, Berlin (1926) и др. Имеется также интересная работа P. Kraus в Deutsche Faserstoffe und Spinnpflanzen, год издания 1, 266 (1919).

область. Бидл и Стивенс¹ приводят, напр., показанные на таблице данные для целлюлозы.

Очевидно, чем меньше воды поглощается при набухании, тем быстрее падает электропроводность и растет изоляционная способность.

Содерж. воды	Изоляц. способн. при 150° (мегаомы на см ³)
80%	200
71%	1000
0%	500 000

и) *Максимум набухания.* Оствальд показал, что при максимуме набухания имеется известная связь между степенью смачивания и диэлектрической постоянной поглощенной жидкости. Для каучука произведение диэлектрической постоянной и квадратного корня из количества жидкости, поглощенной при максимальном набухании, для одного и того же твердого

вещества и различных жидкостей остается величиной одного порядка.²

Но это соотношение как будто не оправдывается для целлюлозы. В этом случае вода (жидкость с наибольшей диэлектрической постоянной = 80) является одновременно жидкостью, в которой целлюлоза больше всего набухает. Впрочем вода является, насколько нам известно, вообще единственной жидкостью, в которой целлюлоза набухает по настоящему.³ В этом направлении крайне необходимы дальнейшие исследования; действительно, почему целлюлоза должна набухать лишь в воде и не набухать также в других несмешанных жидкостях?

6. Рентгенограммы набухшей в воде целлюлозы. Исследования Каца показали, что рентгеноспектрограмма целлюлозы остается без изменения при набухании.⁴ Это относится как к естественной, так и к мер-



Рис. 130. Набухший.



Рис. 131. Сухой.

Изменение рентгенограммы инулина при набухании в воде.

серизованной целлюлозе и к искусственному шелку. Ошибка при измерении решетки не превышает $\frac{1}{2}\%$.

Для подобных исследований особенно пригодны вещества, которые дают диаграмму волокна типа рами, льна и искусственного шелка с хорошей

¹ Beadle и Stevens, цитир. по Schwalbe, стр. 9.

² W. Ostwald, Koll. Z. 29, 100 (1921).

³ Было бы особенно желательно определить, действительно ли целлюлоза не набухает ни в какой другой жидкости.

⁴ Ph. Z. 25, 321 (1924); *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 3, 348 (1924).

параллельностью кристаллитов (медноаммиачный шелк, при прядении с вытяжкой, напр., шелк Адлер; вистра-штапельное волокно). Интерференции, перекрывающие друг друга и дающие широкие не резко очерченные круги, благодаря беспорядочному распределению отражающих элементов, — могут быть разделены в хорошей диаграмме волокна и затем точно измерены. Измерением интерференционных пятен можно определить, в каком направлении изменяется решетка при набухании. Если, напр., после набухания экваториальные интерференции расположены ближе, чем до набухания, то, следовательно, решетка увеличивается перпендикулярно направлению волокна. Набухание в направлении волокна уменьшило бы расстояние между линиями слоев. На примере инулина¹ (рис. 130 и 131) можно видеть, что рентгеновский спектр действительно может измениться при набухании в воде.

Результат исследования указывает (в упомянутых пределах ошибки) как будто на то, что набухание целлюлозы в воде происходит между мицеллами, т. е. структура самих мицелл остается неизменной и вода внедряется между мицеллами и на их поверхности. В этом же виде представлял себе набухание целлюлозы еще Нэгели. Предполагая, что мицелла целлюлозы состоит из больших ассоциированных молекул, в которых регулярно повторяются маленькие элементы вроде $C_6H_{10}O_5$, можно предвидеть еще вторую возможность — внедрение воды между этими большими молекулами.²

Наблюдаемые интерференции появляются вследствие регулярности повторения элементарного параллелепипеда, в котором имеется место лишь для немногих групп $C_6H_{10}O_5$; положение интерференций не меняется; таким образом эти элементарные частицы не лежат после набухания на более далеком расстоянии друг от друга. Собственно говоря, только это можно заключить на основании рентгенограмм. Если молекулярный вес целлюлозы действительно соответствует от $C_9H_{10}O_5$ до учетверенного $C_6H_{10}O_5$, а не большей величине, то отсюда можно было бы заключить, что набухание происходит только между кристаллитами. В этом случае кристаллит идентичен мицелле.

На основании рентгеновских изображений возможно еще другое предположение, а именно, что внутри кристаллита все же внедряется немного воды, а именно между отдельными большими молекулами (которые в этом случае ассоциированы из многих „малых молекул“). Но в настоящее время имеется еще так мало опытного материала, что второе предположение не стоит подвергать здесь обсуждению. Я ограничусь лишь указанием этой возможности, оценка которой до сих пор еще неясна.

7. Объяснение процесса набухания в воде на основании рентгенограмм. Примем пока, что набухание заключается в образовании водяных оболочек вокруг мицелл; в этом случае можно нарисовать следующую картину явления.

Мицеллы, величина которых, как это было примерно определено в 3 главе (от 6 до 11 μ), очень мала, повидимому могут быть приравнены к большим молекулам. С точки зрения молекулярной теории набухание подчиняется тем же законам, как перемешивание вещества, состоящего из очень больших молекул, с какой-нибудь жидкостью, напр., водой, состоящей из очень маленьких молекул. Если отсутствует ориентированное расположение кристаллитов, напр., параллельность, спиральное расположение и т. п., то набухание можно рассматривать как перемешивание двух аморфных веществ, напр., двух жидкостей. Мы имеем все основания думать, что термодинамические законы также приложимы к твердой смеси, как и к жидкой. Следовательно, можно приложить выводы теории смесей к вычислению законов набухания.

Конштамм³ вывел,⁴ что в случае особенно большого различия между величинами молекул обеих компонент должны существовать те самые коли-

¹ J. Katz и Mark, Ph. Z. 25, 431 (1924).

² Ср. J. Katz, Physikal. Ztschr. 25, 321 (1924). Примечание во время корректуры: недавно открытая К. Гессом возможность получения кристаллитов целлюлозы из волокон рами [A. 456,55 (1927)] в настоящее время обсуждается мною с точки зрения ее возможного значения для излагаемой здесь проблемы.

³ Zitt. Verslagen, Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 21, 65 (1912).

⁴ На основании теории смесей Ван-дер Ваальса.

чественные законы, которые я описал в этой главе на основании экспериментальных данных; так, напр., можно предсказать большое сокращение объема, большое выделение тепла при набухании, кривые зависимости этих явлений от степени набухания, приблизительно постоянную величину $\frac{c}{w}$ для различных систем, форму кривых зависимости упругости водяного пара от степени набухания, приблизительное равенство свободной энергии и выделения тепла при набухании. Таким образом можно вывести именно те характерные закономерности, которые найдены экспериментально.

Все же необходимо уточнение нарисованной здесь картины во многих отношениях. Во-первых: какой вид имеют водяные оболочки вокруг мицелл? Очевидно, на основании вышесказанного, образование водяных оболочек и притяжение молекул воды происходит в первую очередь за счет ван-дер-Ваальсовских сил молекулярного притяжения. Адсорбция может быть не специфической, т. е. такой, которая существует не за счет химических побочных или добавочных валентностей, а вследствие всеобщего взаимного притяжения молекул.¹ По новейшим воззрениям — это притяжение является электрической силой, которая возникает вследствие взаимодействия молекулярных электрических диполей (рис. 138, стр. 462). Благодаря тому, что молекулы воды являются электрическими диполями² (в одном полюсе — оба положительно заряженных водородных атома, в другом — отрицательно заряженный кислородный атом) — они ориентируются, легко устанавливаются вертикально к поверхности. Подобное же расположение молекул красителей, возможно, происходит при крашении целлюлозных волокон красителями, обладающими дихроизмом, напр., конгокрасным. До сих пор еще не изучено, насколько ориентируются молекулы воды у поверхности мицелл целлюлозы. Сильно дипольный характер молекулы воды говорит за значительный направляющий эффект поверхности.

Ультрафильтрация и электроосмос показывают, что во всех, или по крайней мере в большинстве набухающих веществ имеются микроканалы, которые должны быть больше, чем расстояние между отдельными мицеллами. Эти пустоты также могут заполниться водой. Какова форма и величина этих микроканалов в различных сортах целлюлозы, должно быть еще уточнено и станет впоследствии одной из важных тем исследования. При набухании в растворе электролита эти широкие промежутки, повидимому, играют большую роль; поэтому мы уже здесь подчеркнем их существование.

Наконец, многие факты приводят к предположению, как это было упомянуто еще в отделе Г, что мицеллы в целлюлозных волокнах расположены в виде длинных нитей, которые могут состоять из длинных рядов кристаллитов, расположенных один за другим и называемых мицеллярными нитями. Длина этих мицеллярных нитей имеет большое значение для коллоидно-химической и механической характеристики целлюлозы.

Я опишу здесь только набухание целлюлозы в воде. Набухание эфиров целлюлозы в несмешанных органических жидкостях описано в моем реферате: Набухание II в „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ 4, 154—213 (1925), где приведена сводка всего имеющегося очень неполного экспериментального материала.

Так как к указанному реферату я не могу добавить ничего существенно нового, и так как для характеристики набухания в несмешанных жидкостях достаточно описания набухания в воде, то я не возвращаюсь здесь к этой теме.

¹ Специфической адсорбцией можно считать связывание молекул или ионов у поверхности (Ф. Габер) свободными химическими валентностями (побочными валентностями по Вернеру, остаточными валентностями). Специфическая адсорбция приводит к понятной с химической точки зрения предпочтительной адсорбции определенных молекул или ионов.

² О полярности молекул воды см. W. Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie. Th. Steinkopff Verlag, Dresden, стр. 31 (1923).

Здесь будут упомянуты лишь те факты, которые особенно ценны для теории набухания. Дальнейшие подробности читатель найдет в книге Швальбе: Химия целлюлозы¹ и в подробном обзоре литературы Коалинса.²

Добавление I

О влиянии предварительной обработки на способность целлюлозы набухать в воде

а) Влияние сушки. Известно, что все набухающие вещества после однократной сильной сушки поглощают меньше воды, чем перед сушкой. Мы не знаем ни одного средства, способного уничтожить действие сушки. В крайнем случае можно лишь подвергнуть вещество другому воздействию противоположного характера. Влияние сушки на целлюлозу общеизвестно, напр., в бумажном производстве; более высокая стоимость перевозки мокрой древесины окупается лучшим качеством бумаги.³ Описываемое явление стоит в связи с гистерезисом (ср. стр. 435); но в настоящее время это явление столь же мало разъяснено как и гистерезис.⁴ В связи с большим техническим значением указанного явления следовало бы подойти научно к его разъяснению.

Многие другие явления также основываются на уменьшении набухания после сушки, так напр. трещины в дереве, в стенках клеток и т. п. после однократной сушки. Раньше говорили в подобных случаях, что перейдены „пределы эластичности при набухании“.

б) Влияние предварительного набухания. Подобное же необратимое изменение существует и в другой области. После достаточного предварительного набухания целлюлозы или ее производных в какой-нибудь жидкости, в которой они набухают сильнее, чем в воде (при чем эта жидкость смешивается с водой), напр., в концентрированном растворе солей, щелочи или кислоты и следующей затем промывки продукт обладает большей способностью набухания. Еще Нэгели знал это явление и объяснял его уменьшением мицелл,⁵ благодаря чему увеличивается внутренняя поверхность, адсорбция воды мицеллами, а следовательно, и набухание. Нэгели знал также,⁶ что в подобных случаях существует граница концентрации раствора, ниже которой увеличение способности набухания промытого продукта не наблюдается, в то время как выше ее появляется изменение этой способности. Швальбе также объяснял усиление набухания увеличением поверхности мицелл.⁷ Но мы увидим в отделе Е, что в некоторых случаях меняется также рентгеновский спектр сильно набухшей целлюлозы.

Интересную параллель между увеличением набухания целлюлозы после предварительного набухания и влиянием предварительного набухания на связывание воды ацетилцеллюлозой провел Кневенагель.⁸ Заставляя ацетилцеллюлозу набухать в органических жидкостях, в которых она набухает сильнее, чем в воде, и выбирая такие жидкости, которые смешиваются с водой, после промывки ацетилцеллюлозы водой получают продукт, удерживающий значительно больше воды, чем обычно. При этом ацетилцеллюлоза становится молочно-белой, что указывает на негомогенность более грубого порядка, чем молекулярная; в течение короткого промежутка времени эта ацетилцеллюлоза поглощает также больше красителя, чем первоначальное вещество и т. п.

При ближайшем изучении остается все же неясным, имеется ли действительно параллелизм обоих явлений. Действительно ли в этом случае уменьшается размер мицелл? Не ослабевает ли скорее их взаимная связь с образованием мелких пор?

в) Увеличение способности набухания природных волокон при размалывании. Давно известно в бумажном производстве,⁹ что после размола целлюлозных волокон в голлендере способность целлюлозы поглощать воду увеличивается, при чем размалываемая масса образует слизь.¹⁰ Это наблюдается особенно при работе в голлендере с тупыми ножами, и такой установке ножей, при которой они действуют в первую очередь раздавливающе. Это действие можно до некоторой степени сравнить с действием тупых ножиц. Подобный размолотый продукт называется „мажушим“ (если ножи действуют режуще, а не раздавливающе. Возможно, что это явление объясняется увеличением способности набухания; но может быть имеют значение также и более сложные причины. Во всяком случае установлено, что способность связывать воду увеличивается и что влажное вещество приобретает слизистые свойства.

¹ С. G. Schwalbe, Lehrbuch der Zellulosechemie, изд. Бр. Борнтрагер, Берлин, стр. 10 (1911).

² Collins, T. Inst. 13, 264 (1922).

³ См. напр. С. Schwalbe, P. F. 24, 40 (1922).

⁴ См. возможное объяснение гистерезиса в реферате: Набухание I в *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 3, 340 (1924).

⁵ С. v. Naegeli и S. Schwenderer, *Das Mikroskop*, W. Engelmann, Лейпциг, стр. 424 (1867).

⁶ См. примечание 7.

⁷ С. Schwalbe, Z. Ang. 20, 2166 (1907).

⁸ E. Knevenagel, Koll. B. 13, 193 (1921).

⁹ О практике бумажного производства см. напр. у В. Herzberg, *Papierprüfung*, 6 изд. Berlin (1927).

¹⁰ Различные виды волокон образуют слизь с различной скоростью; особенно легко процесс идет у льна и конопли.

Микроскопическое изучение волокон покрытых слизью показывает, что слизь образуется на отдельных волокнах, которые выглядят под микроскопом, словно они одеты в слизистую оболочку, или же постепенно превращаются в слизь. Характерные микроскопические изображения приведены, напр., в книге В. Герцберга: „Испытание бумаги“. Части, покрытые слизью, имеют вид облаков. Надо различать образование слизи от увеличения степени набухания вследствие мерсеризации; синее окрашивание от иода появляется лишь на мерсеризованном волокне, и не появляется на волокнах, покрытых слизью. Иногда предполагают, что при превращении в слизь целлюлоза становится аморфной, или же, что при этом набухают сами мицеллы, т. е. вступают во взаимодействие с водой. Можно также предположить, что небольшая примесь „продуктов распада“ облегчает диспергирование оставшихся целлюлозных мицелл.

На практике степень размола определяется на ощупь по слизистости и скользкости продукта. Можно определить ее также при помощи аппарата Шоппера-Риглера,¹ регистрирующего скорость стекания воды из слизистой кашицы.

Швальбе и Беккер² показали, что содержание воды в размолотой воздушно-сухой целлюлозе увеличивается при размоле. Целлюлозная слизь, в виде картона или бумаги, помещаясь в пространство, насыщенное паром. Хотя этим способом и не достигается уверенности полного насыщения препарата водяным паром (ср. стр. 437), но все же Швальбе и Беккер приняли все меры для хорошего насыщения пространства водяным паром; таким образом результаты их исследований во всяком случае сравнимы друг с другом. Нижеприведенные цифры показывают степень увеличения связывания воды: первоначальный препарат целлюлозы (хлопок для нитрования) поглощает от 17½% до 20% воды. После размола в слизь целлюлоза поглощает 30%—33% воды. Бумага, содержащая много слизи (так наз. пергаминная бумага), нагретая в течение 2 часов при 120°, поглощает гораздо меньше воды, не больше чем неразмолотая целлюлоза.³ Необходимо отметить, что гидратные медные числа по Швальбе, служащие мерой поглотительной способности целлюлозы, также увеличиваются при переходе в слизистое состояние. Там, где увеличиваются оба фактора, можно предполагать, что при размоле уменьшается величина мицелл. Это подтверждается также несколькими очень кратко описанными диффузионными опытами Герцога и Крюгер.⁴

Некоторые вещества и различные предварительные обработки целлюлозных волокон значительно увеличивают склонность к образованию слизи, о чем мы здесь лишь кратко упомянем.⁵

При слишком длительном размоле получается так называемая мертворозмолотая целлюлоза. При этом под микроскопом нельзя больше определить волокнистую структуру. В этом состоянии вещество засыхает в роговидную, иногда ломкую массу.

Вислиценус и Гириш⁶ провели опыты наиболее полного размола сухой целлюлозы. Лучше всего идет размол при применении шаровых мельниц с глазированными шарами (диаметр = 4 см) в фарфоровых барабанах; целлюлоза должна быть при размоле по возможности сухой (для придания ей наибольшей хрупкости и во избежание появления пластичности). После 255 часов размола содержание зольной фильтровальной бумаги с 0,02% увеличилось до 0,04%. Полученные препараты являются белыми порошками, которые по указанию авторов обладают, даже в сухом состоянии, исключительно большой склонностью к образованию агрегатов из мельчайших частиц, т. е. обладают значительно большей способностью соединяться в комки, чем обычные тонкие порошки. Вислиценус и Гириш склоняются к мысли, что они перемололи мицеллы (будь это крупные ассоциированные молекулы или мельчайшие кристаллики); силы, собирающие элементарные частицы в мицеллы, могут также быть причиной необычайно сильного агрегирования порошка. В этом случае часть целлюлозы должна была бы превратиться в растворимую; действительно, оба исследователя нашли 0,57% прироста растворимого органического вещества при обработке беззольной фильтровальной бумаги кипящей водой. К сожалению прирост этот невелик. До сих пор еще не доказано, что растворимое органическое вещество действительно является химически неизменной целлюлозой.

Подобная тонко размолотая целлюлоза набухает в воде удивительно сильно; при этом мелкие частицы размолотого продукта соединяются в более крупные прозрачные круглые комки (ср. интересные рисунки в цитируемом подлиннике). К сожалению, не приведены более точные указания о гигроскопичности размолотых целлюлозных препаратов в воздухе. Повышение адсорбционной способности также не могло быть доказано.

Путь исследования, избранный Вислиценусом и Гириш, заслуживает особого внимания; все же, очевидно, до сих пор еще не достигнуто сильное расщепление большого числа мицелл. Для этого еще слишком велики экспериментальные трудности.

г) Замерзание влажных целлюлозных волокон, по видимому, значительно увеличивает способность поглощения воды. Говорят, что это явление с выгодой используется при производстве шведской фильтровальной бумаги. Механизм явления и его связь с явлениями набухания до сих пор еще почти совсем не выяснены. Многие исследователи предполагают, что вода замерзает в тончайших щелях целлюлозных волокон; при этом волокна расщепляются, благодаря чему увеличивается их способность поглощать воду,

¹ Ср. Herzberg, Papierprüfung, табл. 22, рис. 2 и 4.

² P. Klemm, Papierkunde, 3 изд. Гривен, стр. 138 (1923).

³ C. G. Schwalbe и E. Becker, Z. Angw. 33, 58 (1920).

⁴ C. G. Schwalbe, Papierzeitung (1920).

⁵ R. O. Herzog, I. c., см. отдел В.

⁶ Следует обратить особое внимание на обзорный доклад Schwalbe в P. F. 21, 73 (1923).

⁷ H. Wislicenus и W. Gierisch, Koll. Z. 34, 169 (1924).

Остается открытым вопрос, уменьшаются ли при этом мицеллы или же только образуются тонкие шели в волокнах.

д) Влияние старения. Общеизвестно, что коллоидные системы после их получения с течением времени изменяются: при этом чаще всего уменьшается их способность поглощать воду. В большинстве случаев изменения лишь во влажном состоянии происходят с достаточной скоростью; сухие вещества вообще не меняются, или меняются чрезвычайно медленно. Воздушно-сухое состояние, правда, в значительной мере задерживает процесс изменения, но все же за большие промежутки времени изменение вполне заметно. Недавно Швалбе¹ обратил внимание на старение растительных волокон и связанное с этим ухудшение их качества. При этом, правда, необходимо учитывать, что и другие медленно протекающие процессы могут влиять на изменение свойств, кроме описываемого здесь изменения величины мицелл и связи между ними.

Из всего вышесказанного ясно видно, что предварительная обработка имеет большое и еще мало выясненное влияние на набухание целлюлозы. Поэтому при всех экспериментальных исследованиях набухания следует обратить особенное внимание на описание предварительной обработки материала.

Добавление 2

Методика работы при постоянной влажности воздуха (при постоянной степени набухания)

Как уже было указано, все исследования целлюлозы должны быть произведены при возможно постоянной и известной степени набухания. Это имеет большое значение при определении крепости на разрыв, так как в противном случае невозможно достигнуть совпадающих результатов.

Для этой цели можно производить работу в комнате, в которой влажность воздуха держится постоянной при помощи автоматической регулировки.

В лаборатории это делается проще: исследуемая целлюлоза оmyвается до опыта и в течение всего опыта током воздуха с известной влажностью. Необходимым условием является достаточная продолжительность оmyвания током воздуха, так как постоянное состояние должно быть достигнуто до начала опыта. Продолжительность зависит главным образом от толщины нитей, из которых сделан материал. Для одиночных волокон достаточна кратковременная обработка, так как эти волокна имеют очень небольшой диаметр; пленки же требуют довольно продолжительной обработки. При определении крепости в лаборатории помещают исследуемую нить, как уже было указано на стр. 444 в стеклянный цилиндр, через который пропускают медленный, отрегулированный ток воздуха.

Как лучше регулировать влажность тока воздуха? Еще в 1912—1913 г. при исследовании условий незачерствения корки хлеба² я указал, что легче всего производить регулирование при помощи растворов солей. При этом пользуются концентрированным раствором какого-нибудь нелетучего соединения, по возможности, легко растворимого, напр., хлористого натрия или хлористого кальция. Лучше всего пользоваться смесью концентрированного раствора соли с твердой солью; воздух должен иметь достаточно хорошее соприкосновение с раствором. Вместо насыщенных растворов можно пользоваться большими объемами растворов определенной концентрации; содержание соли в них поддерживается постоянным, и непрерывно контролируется ареометром. В обоих случаях необходимо следить за постоянством насыщенности раствора, соответственно за постоянством концентрации. От точности контроля зависит пригодность метода.³ Метод был мною технически разработан.

Обермиллер^{3,4} вновь разработал этот метод в 1924 г., очевидно не зная моих более ранних предложений. Обермиллер привел список подходящих солей с указанием относительной влажности воздуха в процентах при 20°:

K_2SO_4	97	$K_2CO_3 + 2q$	44
$Na_2CO_3 + 10 aq$	92	$CaCl_2 + 6 aq$	35
KCl	86	KOH плавлен	7,5
$(NH_4)_2SO_4$	82	NaOH плавлен	6,5
NaCl	75	$CaCl_2$ обезвожен	2,5
NH_4NO_3	65	$MgCl_2$ обезвожен	0,5
$Ca(NO_3)_2 + 4 aq$	55	P_2O_5	0

Для промежутка между 35% и 7% относительной влажности Обермиллер не мог найти ни одного подходящего вещества.

Значительно удобнее ненасыщенные растворы нелетучих веществ, у которых давление паров определено в зависимости от концентрации. Почти во всех случаях для этого пригодны — в ла

¹ С. G. Schwalbe, P. F. 24, 33 (1926).

² J. R. Katz, Z. El. Ch. 17, 665 (1913). Ausführliche Medizin. Diss. Amsterdam. 1917.

³ См. также J. Obermiller, Ph. Ch. 106, 178 (1923); 108, 145 (1924).

⁴ J. Obermiller, Z. Angw. 37, 904 (1925). О зависимости между температурой и влажностью воздуха см. Ph. Ch. 109, 154 (1924).

боратории — смеси воды с серной кислотой; концентрация их определяется легко и упругость паров точно известна. Таблица приводит ряд наиболее подходящих концентраций:¹

Уд. вес при 15°	Содерж. серн. к-ты	Относит. влажн. воздуха в %	Уд. вес при 15°	Содерж. серн. к-ты	Относит. влажн. воздуха в %
1,746	81,2	2,0	1,289	38,0	62,0
1,659	73,7	4,8	1,242	32,4	71,8
1,559	65,1	12,2	1,202	27,5	79,3
1,479	57,8	20,8	1,162	22,5	85,7
1,426	52,7	30,6	1,113	16,1	91,5
1,374	47,4	42,0	1,09	7,0	96,5
1,329	42,5	52,5			

В тех редких случаях, когда серная кислота все же обладает большей собственной упругостью пара, чем требуется, можно пользоваться концентрированными растворами NaCl, CaCl₂, KOH и др.

Е. Набухание целлюлозы в концентрированных водных растворах ионизированных веществ

1. Обоснование теории набухания с помощью рентгенографии

Единственным средством для более глубокого изучения процесса набухания является и в этом случае сравнение рентгенограмм набухшей и ненабухшей целлюлозы. Только этот метод может быть вполне надежным для выяснения сложных процессов, протекающих при набухании целлюлозы в концентрированных водных растворах ионизированных веществ. Я первый применил этот метод в 1923 году² и позволю себе вкратце изложить здесь современное состояние наших знаний в этой области.

Применение рентгеновского метода для изучения процесса набухания целлюлозы в воде привело меня, как это уже было упомянуто в предыдущей главе (стр. 446), к выводу, что положение спектральных полос не меняется при набухании. Наиболее вероятным объяснением этого факта являлось предположение, что при набухании целлюлозы в воде мицеллярная решетка ее не изменяется, вещество же, вызывающее набухание, проникает между мицеллами и образует оболочки вокруг мицелл—это так наз. интермицеллярное (междумицеллярное) набухание; интрамицеллярное (внутримицеллярное) набухание имело бы место, если бы в результате набухания увеличилось расстояние между молекулами в самих мицеллах.³

Наиболее важным выводом, сделанным в последнее время Катцем, частично совместно с Марком, Фивегом и Гессом, заключается в том, что при набухании целлюлозы в концентрированных водных растворах ионизированных веществ получаются различные рентгенограммы, в зависимости от концентрации раствора электролита.

Уже более старые исследования (ср. стр. 471 и след.) показали, что при набухании целлюлозы в растворах кислот и щелочей существует известный предел обратимости. При набухании в растворах, концентрация которых ниже известного предела, у промытого препарата способность к набуханию в воде, к поглощению красителей и т. д. не является значительно повышенной и при этом не наблюдается значительного сокращения волокна. При работе с растворами, концентрация которых выше некоторого предела, волокно после от-

¹ J. Katz, Koll. B. 9, 53 (1917).

² О моих работах в области применения рентгеновского метода к набуханию целлюлозы см. Katz, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 3, 348 (1924); Katz и Mark, *Ph. Ch.* 115, 385 (1925); Katz и Vieweg, *Z. El. Ch.* 31, 157 (1925); Katz, *Cell.* 6, 35 (1925); Katz и Hess, *Ph. Ch.* 122, 126 (1926); Katz, *Z. El. Ch.* 32, 269 (1926).

³ Katz, *Die Quellung, Ergebn. d. exakten Naturw.* 3, 332 и 363 (1924).

мывки раствора остается более коротким и толстым и его способность к набуханию и к адсорбции, по сравнению с исходным продуктом, является значительно повышенной.

Этот предел обратимости, о котором можно судить по повышенной способности волокна к набуханию и к адсорбции, не является резко выраженным, но имеется целый ряд концентраций, при которых эти изменения являются выраженными более или менее резко. Однако, остается невыясненным вопрос—существуют ли различные состояния волокна при более высоких и более низких концентрациях раствора.

Данные рентгеноспектрографии показывают, что такой предел концентрации действительно существует и для набухшего волокна (еще до отмывки раствора электролита), и при больших или меньших концентрациях раствора набухшее волокно дает совершенно различные рентгенограммы. Таким образом, при больших или меньших концентрациях раствора (по сравнению с предельной концентрацией) набухание имеет различный характер. Эта предельная концентрация раствора выражена довольно резко, но только для отдельных частичек целлюлозы; чем выше концентрация раствора, тем большее количество целлюлозных частичек дают другую рентгенограмму. Эта предельная концентрация растворов различна для различных частичек целлюлозы. В переходной области одновременно получают обе рентгенограммы различной интенсивности (это положение в настоящее время наглядно доказано для процесса набухания целлюлозы в едкой щелочи).

При концентрации растворов, меньших чем концентрация раствора в переходной области, набухающая целлюлоза имеет ту же рентгенограмму, что и неизменная целлюлоза. Совершенно так же, как при набухании в воде, мы можем этот процесс набухания при концентрациях меньших, чем предельные концентрации, рассматривать, как интермицеллярный процесс (образование вокруг мицелл оболочки, состоящей из воды и ионов, в то время как состав и формы мицелл не изменяются). Если отмыть вещество, вызывающее набухание, то получают целлюлозу с неизменным рентгеновским спектром.

Эта концентрация раствора, при которой происходит процесс обратного набухания (рентгенограмма не изменяется), у многих солей доходит до насыщенных растворов. При набухании в едких щелочах предел этой концентрации равен, приблизительно, половине той концентрации, при которой на адсорбционной кривой появляется „точка перегиба“, т. е. до половины той минимальной концентрации, при которой вся целлюлоза переходит в „алкалицеллюлозу“ $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$. При набухании в азотной кислоте этот предел лежит при 60—66% HNO_3 . При набухании в медно-аммиачных растворах этот предел распространяется по меньшей мере до тех концентраций раствора, при которых происходит очень сильное набухание, зависящее от соотношения целлюлозы к меди в набухшем волокне; очень часто волокно растворяется раньше того, чем достигается предельная концентрация.

При концентрациях раствора больших, чем переходные концентрации, рентгенограмма набухшего волокна уже не содержит рентгенограммы неизменной целлюлозы, вместо нее появляются интерференционные полосы. Некоторые полученные мною рентгенограммы волокна, набухшего в азотной кислоте или в медно-аммиачном растворе, были аналогичны рентгенограммам мерсеризованной целлюлозы, однако, на некоторых других снимках этого сходства не наблюдалось. Поэтому вопрос о том, какая рентгенограмма появляется при набухании в азотной кислоте и в медно-аммиачном растворе (в отдельности) требует дальнейшего выяснения. В настоящее время детально изучены лишь рентгенограммы волокна после набухания в едком натре. Этот новый факт существования определенной границы, внутри которой происходит изменение некоторого числа частиц целлюлозы, тем большего, чем более концентрирован раствор электролита, можно вполне определенно доказать и в этом случае, рассматривая рентгенограммы регенерированного (промытого) продукта.

Образование химического соединения между электролитом и целлюлозой при этих концентрациях можно считать доказанным в том случае, когда изменения в рентгенограмме согласуются с данными препаративных методов исследования. Это явление нагляднее всего иллюстрируется на примере набухания целлюлозы в азотной кислоте. Если обработать волокно рами азотной кислотой концентрации, немного превышающей предельную, т. е. 60—70% при температуре 15—20°, а затем набухшее волокно сильно отжать между листами фильтровальной бумаги и высушить в эксикаторе над натровой известью, то получают т. наз. соединение Кнехта, ¹ сохраняющее волокнистую структуру, состава $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$. Это соединение дает, как это показали Кац и Гесс, типичную рентгенограмму волокна, которая однако совершенно отличается от рентгенограммы целлюлозы ² (см. рис. 132 и рис.



Рис. 132.



Рис. 133.

Рис. 132 и 133. Рентгенограммы параллельного пучка волокон рами (слева) и кнехтовского соединения (справа), полученного из волокон рами. В обоих случаях получаются типичные, но отличающиеся друг от друга, рентгенограммы волокон. Направление волокон вертикальное. Собственные снимки.

133). При этом необходимо особенно отметить, что параметры по оси волокна остаются без изменения, в то время как параметры в перпендикулярном направлении становятся больше, поэтому очевидно, что азотная кислота присоединяется в поперечном направлении. ³ Углеродные цепи глюкозных остатков расположены, повидимому, по длине волокна. Если при исследовании обнаруживается появление новой рентгенограммы и состав препарата соответствует стехиометрическим законам, то можно не сомневаться, что имеется наличие химическое соединение.

Соединение Кнехта не является эфиром, так как оно не растворимо в органических растворителях, а при обработке водой легко распадается на компоненты. Поэтому это соединение можно рассматривать только как оксониевое соединение, образованное путем взаимодействия азотной кислоты с кислородным мостиком в молекуле целлюлозы. ⁴

Весьма характерен процесс набухания целлюлозы в едком натре. При этом рентгенограмма целлюлозы исчезает (Кац, 1923), и вместо нее появляются две

¹ Knecht, В. 37, стр. 549; подтверждено Гессом, Ph. Ch. 122, 126 (1926).

² Katz и Hess, Ph. Ch. 122, 126 (1926).

³ На основании еще неопубликованных опытов Катца и Гесса.

⁴ Ср. Hess, Z. El. Ch. 31, стр. 316 (1925); Herzog, Koll. Z. 39, 104 (1926).

новых интенсивных интерференционных полосы на экваторе, при чем они располагаются довольно точно на тех же местах, где находились очень слабые интерференционные полосы на поверхности (200) целлюлозы (ср. рис. 134 и 135). Сокращенно мы будем эти полосы называть „алкалицеллюлозными полосами“, не предвещая вопроса о том, что означают эти новые полосы. После отмычки вещества, вызывавшего набухание, на том же самом месте появляются новые интенсивные полосы, которые называются мерсеризационными полосами. При набухании целлюлозы в гидратах окисей лития, натрия и калия все полосы практически находятся на одном и том же месте, очень характерное обстоятельство, объяснить которое, однако, является затруднительным, так как, если появление этих полос характеризует образования нового вещества—алкалицеллюлозы, то соединения целлюлозы с KOH , NaOH и LiOH должны бы давать различные рентгенограммы. ¹ Кроме того спектр кристалла должен состоять из многих интерференционных полос, а не только из двух.



Рис. 134. Рентгенограмма пучка параллельных волокон рами, набухших в 14% NaOH (в стеклянных трубках). Рентгенограмма целлюлозы исчезла, вместо нее появились две новые экваториальные полосы. Направление пучка волокон вертикальное. Собственные снимки.



Рис. 135. Рентгенограмма 14% раствора NaOH (без рами) в стеклянной трубке. Образуется то же аморфное кольцо, но без экваториальных полос. Собственные снимки.

Повидимому правильность кристаллической решетки целлюлозы значительно нарушается при процессе набухания или при превращении в алкалицеллюлозу, так что остаются только две интерференционных полосы. Эти две полосы соответствуют одной плоскости решетки, однако, до сих пор нельзя определенно решить вопрос—принадлежат ли они новому соединению или же являются лишь остатками первоначальной рентгенограммы целлюлозы. Однако, вероятно образование новой решетки.

Аналогичные соотношения имеют место и при произведенном Вайкоффом ² разложении силиката гиллеспита кислотой, при чем внешняя форма остается без изменения, но остается только одна интерференционная полоса, то же имеет место и у W -метилкаучука, у которого при растяжении получаются только две новые интерференционные полосы на экваторе. ³ Необходимо отметить также и опыты Аминова ⁴ над исчезновением равномерности решетки при механических деформациях и при псевдоморфозных образованиях,

¹ Ср. также Katz и Mark, loc. cit., стр. 401.

² Wyckoff, The structure of crystals, New-York, 1924, стр. 382 (по исследованию Wyckoff'a совместно с Schaller и Larsen).

³ Katz и van Campen, Ch. Z. 51, 53 (1927).

⁴ Aminoff, On X-Ray Asterism, Abh. der Geolog. Gesellsch. zu Stockholm, 1921.

при чем обнаружилось, что правильные периоды идентичности сохраняются в измененном кристалле только в одном направлении.

Исчезновение рентгенограммы целлюлозы можно ожидать также и в том случае, когда в результате образования соединения между целлюлозой и едким натром уже не имеется кристаллитов целлюлозы. Повидимому, обе гипотезы дополняют друг друга и обе причины имеют место.



Рис. 136. Рентгеновский спектр пучка параллельных волокон рами, отжатых после набухания в 15% едком натре и промывания возможно малым количеством абсолютного спирта (для удаления остатков NaOH). Максимум интенсивности экваториальных интерференций совпадает с полосами для щелочной целлюлозы, периферическая интерференция совпадает с интерференцией мерсеризованного рами. Направление волокон вертикальное.

На основании химических препаративных методов можно заключить (Гладстон) об образовании соединения со стехиометрическими соотношениями ($2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$). По форме кривой адсорбции едкого натра целлюлозой, найденной Фивегом, можно получить представление о том, что это соединение образуется уже в набухшем волокне. Если это предположение правильно, то точка перегиба и изменение рентгенограммы целлюлозы должно происходить при тех же концентрациях. Катц, совместно с Фивегом¹ и Хейзером,² нашел, что это соответствие в действительности имеет место как при набухании различных целлюлоз в едком натре, так и при набухании хлопка в растворах NaOH, KOH и LiOH.

В нижеприведенной таблице, как и во всех последующих, концентрация дана в 2 щелочи в 100 см^3 раствора.

Это совпадение настолько хорошо, насколько его вообще можно ожидать при сравнении с кривой адсорбции; точка, в которой начинается параллельная часть кривой, определена и в этом случае не точно, а только приближенно. Согласно этим опы-

Род волокна	Исчезновение рентгенограммы целлюлозы при концентрации NaOH в %	Точки перегиба на кривой Фивега при концентрации NaOH в %
Рами	Между 12,1 и 13,2	12
Хлопок	" 15,4 и 16,5	16
Египетский хлопок	" 15,4 и 16,5	16
Щелочь	Исчезновение рентгенограммы целлюлозы при концентрации щелочи в %	Точки перегиба на кривой Фивега при концентрации щелочи в %
LiOH	Между 9,9 и 10,6	10,0
NaOH	" 15,4 и 16,0	около 17
KOH	" 24,0 и 26,0	около 25

¹ Katz и Vieweg, l. c.

² Katz, Cell. 6, 35 (1925).

там, минимальная концентрация щелочи, при которой рентгенограмма целлюлозы изменяется, хорошо совпадает с началом той части адсорбционной кривой, которая параллельна оси абсцисс, т. е. с той точкой, при которой вся целлюлоза переходит в щелочную целлюлозу: $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$.¹

Это совпадение является существенным подтверждением той точки зрения, что уже в набухшем волокне образуется соединение $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$, и что во всяком случае образование этого соединения является одной из причин исчезновения первоначальной рентгенограммы целлюлозы.

Интересные рентгенограммы получены мною также и при исследовании процесса набухания целлюлозы в некоторых очень концентрированных растворах солей; они, однако, еще не вполне изучены, но повидимому они также указывают на образование новых соединений. Так напр. при набухании целлюлозы в достаточно концентрированных растворах роданистого кальция образуются новые интенсивные экваториальные полосы.

Изучение рентгенограмм целлюлозы, набухшей в растворах электролита, дает возможность решать и другие вопросы, кроме определения переходных концентраций и образования химического соединения. Очень интересным и еще необъясненным явлением является наблюдаемое Кацем и Марком² увеличение решетки под влиянием тех веществ, которые образуют „полосы щелочной целлюлозы“, при более высоких концентрациях, чем это соответствует точке перегиба. Чем выше концентрация щелочи в части адсорбционной кривой, параллельной оси абсцисс, тем ближе лежат эти полосы друг к другу. Так, напр., при исследовании рентгенограмм рами, набухшего в 12% NaOH (т. е. при концентрации, соответствующей точке перегиба на адсорбционной кривой) и в 27% NaOH расстояние экваториальных полос³ друг от друга равнялось (по 2 съемкам):

12% NaOH		27% NaOH	
35,5 мм	35,5 мм	34,0 мм	33,9 мм,

т. е. мы имеем увеличение решетки на 4—5% в поперечном направлении по отношению к оси волокна. Аналогичные увеличения решетки наступают и при набухании в азотной кислоте и в медно-аммиачном растворе; это можно вывести из приводимых ниже исследований набухших и затем отмытых волокон целлюлозы, при чем во всех случаях промытые волокна показывают тоже самое расширение решетки в направлении, перпендикулярном к их оси.

На основании исследований отмытых препаратов можно заключить, что концентрации раствора, при которых исчезает рентгенограмма целлюлозы, сильно зависят от температуры. Для растворов гидратов окисей натрия, лития и калия эти концентрации при температуре в 37° будут значительно выше, чем при температуре в 20°.⁴

Это явление можно формулировать и так, что для каждой концентрации щелочи существует определенная температура, при которой все мицеллы целлюлозы изменяют свою первоначальную решетку, а также, повидимому, и другая, более высокая температура, при которой первые мицеллы целлюлозы изменяют свою первоначальную решетку. Фивег наблюдал аналогичное влияние температуры на концентрацию щелочи в точках перегиба адсорбционной

¹ Известно, что Гладстон получил это соединение [Soc. 5, стр 17, (1852)] в стехиометрических соотношениях, с сохранением волокнистой структуры, путем отжима целлюлозы, набухшей в щелочи, и промывки ее небольшим количеством крепкого спирта до тех пор, пока щелочь не перестанет вымываться. При промывке слишком большим количеством спирта соединение разлагается. О рентгенограмме гладстоновского соединения см. Katz, Ph. Ch. 124 352 (1927) и рис. 136 в этой книге.

² Katz и Mark, Ph. Ch. 115, 397 (1925).

³ При расстоянии между препаратом и пластинкой в 47,5 мм.

⁴ Katz, Z. El. Ch. 32, 269 (1926).

кривой. В этом случае можно провести аналогию с процессом клейстеризации¹ (только в последнем случае повышение температуры ускоряет процесс, вместо того, чтобы его замедлять).

Натяжение волокон ослабляет набухание и препятствует исчезновению рентгенограммы целлюлозы; при набухании волокна под натяжением требуется более концентрированная щелочь, чтобы изменить решетку у всех мицелл.

Химические изменения наступают, по видимому, также и при действии медно-аммиачного раствора на целлюлозу. Это заключение вытекает из опытов Гесса,² а также и Траубе.³ Какую роль играет образование этого соединения при набухании целлюлозы в медно-аммиачном растворе, является еще неясным.

Мы должны остановиться более подробно на вопросе о предельных концентрациях. Эти предельные концентрации резко выражены для отдельных кристаллитов целлюлозы, но для различных кристаллитов они неодинаковы. Имеется сравнительно узкий интервал концентраций, при которых одновременно существуют мицеллы с измененной и неизменной решеткой, при чем чем выше концентрация щелочи, тем большее количество мицелл имеют измененную решетку. Внутри этого интервала интенсивность рентгенограмм целлюлозы тем слабее и образование полос алкали-целлюлозы тем интенсивней, чем выше концентрация. Особенно характерным для этого явления является тот факт, что относительная интенсивность обоих спектров является конечным состоянием. Одинаковые значения получаются как после одночасового набухания, так и после набухания в течение нескольких дней (это положение доказано опытами Каца и Фивета). Наличие этого конечного состояния является еще более характерным, потому что конечное состояние в большинстве случаев тесно связано с состоянием равновесия. При набухании имеются, однако, явления необратимости: регенерированный продукт обладает другими свойствами, чем целлюлоза после набухания в водных растворах. От чего же зависит существование подобного конечного состояния? Объяснение этого явления представляет большое затруднение, тем более, что это явление до сих пор представляет исключение (кроме аналогии с явлением клейстеризации).

Три вопроса являются неясными в отношении предельных концентраций. Во-первых, существуют ли они вообще, во-вторых достигается ли конечное состояние или равновесие, несмотря на то, что в данном случае безусловно имеются необратимые явления; и в-третьих зависит ли количество мицелл с измененной решеткой от концентрации и температуры щелочи. Очень характерной является аналогия этого явления с процессом клейстеризации крахмала,⁴ который, однако, в свою очередь все еще остается загадочным.

По всей вероятности в данном случае мы имеем дело с новым явлением, аналогичным с пермутондными молекулярными реакциями (в том смысле, как это понимает Фрейндлих), при которых требуется достижение определенной температуры и концентрации для возможности вступления в реакцию отдельных коллоидных частиц. Можно принять, что процесс перехода из одного состояния в другой (связанный с изменением решетки) всегда или почти всегда является прерывным процессом (так как прерывность лежит в основе строения решетки целлюлозы).⁵

¹ Уже Ост указал, исходя из других предпосылок, на аналогию между процессами мерсеризации целлюлозы и клейстеризации крахмала. Рентгенография подтверждает существование подобной аналогии и значительно ее углубляет.

² Hess и Messmer, A. 435, 7 (1923); см. так же B. 54, 834 (1921) и B. 55, 2432 (1922).

³ Traube, B. 55, 1899 (1922).

⁴ Также и в этом случае набухание имеет резко выраженную границу.

⁵ Это доказывается также тем фактом, что при растяжении каучука растяжение должно достигнуть некоторой определенной величины, прежде чем появится кристаллическая рентгенограмма (Katz, подтверждено Heuser и Mark).

Имеется старое забытое наблюдение В и е й л я,¹ которое приобретает теперь новый интерес, что для нитрования целлюлозы необходима некоторая минимальная, сравнительно резко выраженная, концентрация азотной кислоты (ср. стр. 233). Однако, по моему мнению, эти опыты должны быть снова повторены и значительно расширены, исходя из этой новой точки зрения, прежде чем можно быть уверенным в том, что они имеют сходство с описанными явлениями.

Возможно, что подобные предельные концентрации являются вообще характерными для пермутоидных молекулярных реакций для псевдоморфозных образований у крипстокристаллических веществ, состоящих из коллоидных частиц. Можно принять, что решетка, как таковая, обладает известным запасом энергии, который должен быть преодолен для превращения одной модификации кристаллита в другую. Для этого необходимо иметь определенную концентрацию раствора и температуру, которые отвечали бы данному количеству энергии в решетке. Однако невыясненным остается вопрос о том, почему для отдельных частиц целлюлозы эти переходные концентрации являются столь резко выраженными. Играет ли здесь роль закон действия масс? Это предположение является возможным.²

Более детальные исследования должны показать, существует ли для каждого отдельного кристаллита своя предельная концентрация, или же определенная группа соседних кристаллитов реагирует сразу. Если последнее предположение является правильным, то как велика такая группа: является ли она субмикроскопической или микроскопической величиной? При взаимодействии целлюлозного волокна с медно-аммиачным раствором отчетливо видно, что при этой операции изменяются (становятся синими) частички, видимые в микроскоп, в то время как остальная часть волокна остается без изменения. Аналогичное явление можно наблюдать и при ацетиловании волокна (исследуя его анизотропность).

Также и первое предположение объясняет тот факт, что при предельных концентрациях наступает конечное состояние: свободная энергия или достигает при реакции определенной величины, необходимой для разрушения решетки, или же она этой величины не достигает. При сравнительно большой скорости диффузии время реакции не может значительно изменить эти соотношения.

Тем более интересным является третий пункт, что количество целлюлозных частиц, которые получают другую форму решетки, при определенной температуре и концентрации, является функцией температуры и концентрации. Это явление имеет место и у таких волокон, как лен и рами, которые не имеют кутикулы и поэтому его нельзя объяснить препятствием к набуханию со стороны кутикулы.³ Для объяснения этого явления можно принять, что решетки отдельных мицелл или групп мицелл обладают энергетическим потенциалом различной величины, который необходимо преодолеть для того, чтобы сделать возможным переход одной формы решетки в другую (это объяснение явилось бы новой точкой зрения в области исследования мицелл целлюлозы); или же принять, что решетки отдельных мицелл имеют один и тот же энергетический потенциал, но что мицеллы отличаются по их величине, по их положению по отношению к соседним мицеллам, по форме интермицеллярных каналов и т. д. Дальнейшее изучение этого вопроса имеет, повидимому, очень большое значение для выяснения строения целлюлозы. Необходимо вспомнить о „спектре яда“ П. Э р л и х а (так как и в этом случае может быть

¹ Vieille, С. г. 95, 132 (1882).

² Если бы реакция являлась обратимой, то к ней можно было применить закон действия масс Гульдберга и Вааге. Несмотря на то, что здесь имеется гетерогенная система, можно было бы применить закон действия масс, так как мы имеем в данном случае пермутоидообразное вещество, в котором молекулы в твердом веществе являются настолько разрыхленными и отделенными друг от друга, что они могут каждая в отдельности реагировать с пропитывающей жидкостью. Возможно, что, несмотря на необратимость, это объяснение можно применить и в данном случае.

³ Может быть в волокнах, лишенных кутикулы, набуханию препятствуют внешние более плотные слои? Учитывая опыты В и л о у с а и А л е к с а н д е р а (см. стр. 438), эта возможность должна быть исследована более подробно.

применен закон действия масс) — в аммиачный раствор переходит тем большее количество кровавых шариков, чем выше концентрация аммиака.

Таким образом, согласно всему вышеизложенному, мною было доказано при помощи рентгеноспектрографии наличие предельных концентраций; при больших или меньших концентрациях процесс набухания протекает принципиально различно. Это положение может быть, по-моему, положено в основу теории набухания в водных растворах ионизированных веществ. Во второй части этой главы я попробую вкратце изложить теорию, построенную на этой основе, или даже целый ряд теорий, которые, однако, все являются спорными. В третьей части этой главы я опишу непосредственно процессы набухания, в частности, для случая набухания целлюлозы в растворе едкого натра. Этот процесс должен служить примером того, каким образом должна производиться обработка в подобных случаях; в четвертой части будут описаны необратимые изменения, остающиеся после процесса набухания. На основании рентгенографических исследований этих необратимых процессов будут еще раз подвергнуты разбору явления, описанные в этой главе.

2. Почему набухание в водных растворах ионизированных веществ часто сильнее, чем в чистой воде?

а) Вступление

Исходя из рентгеноспектрографических исследований набухших волокон целлюлозы, которые были описаны мною в первой главе этого очерка, я попытаюсь создать теорию для объяснения процессов набухания в водных растворах ионизированных веществ. Этот вопрос, по-моему мнению, является настолько существенным для разрешения ряда важных проблем из области химии целлюлозы, что я хочу посвятить ему специальный раздел.

Сразу встает вопрос, каким путем можно объяснить тот факт, что вещества набухают часто значительно сильнее в растворе электролита, чем в чистой воде. Чем обуславливается такое действие электролитов? При рассмотрении процесса набухания в воде мы пришли к сравнительно стройной картине объяснения механизма этого процесса. Если это представление правильно, то его можно перенести и на процесс набухания в водных растворах. Как мы увидим ниже, это можно сделать; однако, в данном случае процесс набухания является значительно более сложным, так что часто является неясным, какое из многих возможных объяснений следует выбрать. Поэтому мы дадим только предварительное объяснение, точнее, ряд возможных предварительных объяснений. Этот вопрос вообще только начинает разрабатываться.

Прежде чем перейти к дальнейшему разбору этой темы,¹ я выскажу свои соображения по вопросу о механизме этого явления. Затем я подробно остановлюсь на имеющемся опытном материале и сравню результаты опыта (когда опытного материала имеется достаточно, что в большинстве случаев не имеет места) с теоретическими рассуждениями. Однако, в большинстве случаев мы не сможем отдать предпочтение какой-либо одной теории. В основу всех этих теорий положена, как мы увидим ниже, точка зрения Паули.

Такой порядок кажется мне правильным, так как иначе, в виду большого количества и разнообразия имеющегося материала, можно запутать большинство читателей. Если, однако, заранее будут даны несколько возможностей объяснения этих явлений, то можно будет значительно легче понять и объяс-

¹ Ср. также опыты и выводы Schweiger, H. 117, 61 (1921); Herzog и Beck, H. 111, стр. 291 (1920); Herzog, Koll. Z. 39, 104 (1926); Heuser и Bartussek, Cell 6, 24 (1925). Эти авторы более или менее детально изучили влияние ионов на поглощение воды набухшим веществом при процессе набухания целлюлозы (производных) в водных растворах электролитов. По некоторым пунктам имеются совпадения, по другим же существенные расхождения. Эта тема разработана еще слишком недостаточно для того, чтобы иметь смысл заняться сравнением различных точек зрения по этому вопросу.

нить весь комплекс вопросов. Кроме того, при подобном характере изложения станет наиболее ясным, какие опыты наиболее целесообразно провести в первую очередь и какие другие попытки объяснения являются возможными.

При изучении процесса набухания целлюлозы в чистой воде мы приходим, как известно, к представлению о том, что мицеллы целлюлозы имеют размеры от 5 до 30 μ (вероятнее от 6 до 11 μ), что эта величина является средним диаметром, но что, повидимому, размеры мицелл в различном направлении различны; возможно также, что и отдельные мицеллы имеют различную величину, а поглощение воды объясняется образованием водных оболочек вокруг мицелл, которые повидимому не на много толще молекулы, но эти оболочки в некоторых местах или при сильном набухании могут становиться толще. Водные оболочки раздвигают отдельные мицеллы; уменьшение свободной энергии при образовании водной оболочки является безусловно большим, чем увеличение свободной энергии в результате разрыхления мицеллярного комплекса. Набухание является результатом взаимодействия этих обоих факторов. При исследовании процесса набухания в чистой воде мы обнаружили (ср. стр. 442), что уменьшение свободной энергии и выделение тепла приблизительно равны друг другу, т. е. что набухание является результатом притяжения, а не диффузионного проникновения (ср. стр. 468).

Если мы рассмотрим сначала процесс набухания при концентрациях, меньших чем предельные, т. е. таких, при которых решетка мицеллы не изменяется, то встает вопрос о том, каким образом можно приложить представления, изложенные в параграфе Е, к процессу набухания в концентрированных растворах ионизированных веществ? Можно попробовать применить для объяснения проблемы набухания и те новые взгляды о водных оболочках вокруг ионов и смоченных поверхностях, об адсорбции ионов на поверхности и о влиянии этих адсорбированных ионов на процесс поглощения (связывания) воды—при том предположении (правильность которого будет проверена позже), что и в этом случае уменьшение свободной энергии и выделение тепла приблизительно равны друг другу, т. е. что и в этом случае набухание основывается главным образом на притяжении.

При рассмотрении теории Проктера и Вильсона (см. ниже в этой же главе в параграфе г 2), мы увидим, какие следствия ведет за собой это предположение. Обзор современной о состоянии наших представлений о поверхностной адсорбции из растворов ионизированных веществ см. у Гиеманта „Основы физики коллоидов“,¹ Паули „Белки и коллоиды“² и в известных учебниках Фрейндлиха „Капиллярная химия“³ и Зигмонди „Коллоидная химия“.⁴ Здесь я попытаюсь вкратце изложить наиболее важные пункты этой проблемы.

б) При концентрациях меньших, чем предельные

1. Неизбирательная (неспецифическая) адсорбция. Необходимо отличать между избирательной и неизбирательной адсорбциями. Мы опишем сначала неизбирательную адсорбцию, при чем многие, более общие рассуждения будут правильны и для случая избирательной адсорбции. Если процесс адсорбции электролитов целлюлозой и является в большинстве случаев процессом избирательной адсорбции, то все же мы рассмотрим сначала, в виду большей простоты, процесс неизбирательной адсорбции.

Каждый ион может, в зависимости от величины своего электрического заряда, ориентировать и притягивать молекулу воды, которую можно пред-

¹ Gueman, Grundzüge der Kolloidphysik, Sammlung Vieweg, Heft 80, 1925.

² Pauli, Eweißkörper und Kolloide, J. Springer, Вена 1926.

³ Freundlich, Kapillarchemie. Лейпциг (1925); R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Лейпциг (1925).

⁴ Развитию этих воззрений содействовали детальные исследования Дебая и др. о молекулярных диполях и Фаанса о растворимости, ионизации и теплоте гидратации ионов.

ставить себе, как электрический диполь (рис. 137 и 138); поэтому вокруг каждого иона и образуется водяная оболочка. Количества связанной подобным образом воды¹ и энергии, освобождающейся при образовании этой водной оболочки, тем больше, чем больше заряд иона и чем ближе (пространственно) подходит диполь воды к ориентирующему электрическому силовому центру. Одноатомные ионы действуют поэтому тем сильнее, чем больше у них заряд и чем меньше диаметр атома. У многоатомных ионов необхо-

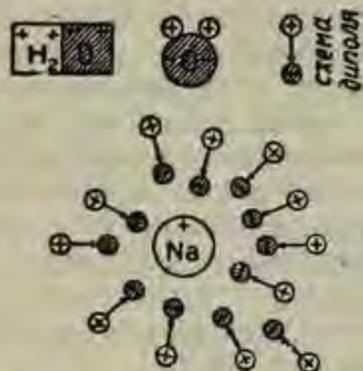


Рис. 137. Ориентация диполей вокруг иона Na^+ (по W. Pauli).



Рис. 138. Положит. ион коллоида. Ионы OH^- в поле положит. иона коллоида (по W. Pauli).



Рис. 139. Распределение зарядов в ионе родана (по W. Pauli).

димо учитывать влияние эксцентрического распределения (ср. рис. 139 и 140) электрических зарядов в ионе, при чем ион может обладать значительно большим сродством к воде, чем это следует из величины его заряда. В этом случае диполи воды ближе подходят к электрическим силовым центрам, чем

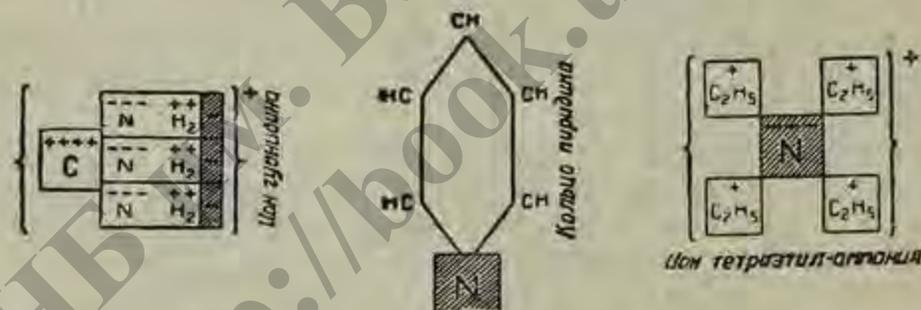


Рис. 140. Распределение зарядов в отдельных органических ионах (по W. Pauli).

это возможно в случае неэксцентрического распределения зарядов (рис. 137 и 138) (напр., в случае иона родана, для которого Паули принимает сильно выраженное эксцентрическое строение² (рис. 139).

Поскольку ионы связаны на поверхности, они усиливают адсорбцию воды этой поверхностью, так как они в свою очередь образуют вокруг себя водяные оболочки. Водяные оболочки вокруг ионов, повидимому, более широ-

¹ Я оставляю открытым спорный вопрос, насколько определенным является количество этой воды.

² Паули, л. с. стр. 12. Для диполей воды можно напр. принять, что два положительно заряженных водородных атома образуют один полюс, а отрицательно заряженный кислородный ион — другой полюс; у иона родана (CNS^-) положительно заряженный углеродный атом — один полюс, отрицательно заряженные ионы серы и азота — другой полюс. Поэтому в сильном положительном поле ион родана соответствующим образом ориентируется в направлении силовых линий поля. Заряды атомов азота и серы будут в этом случае действовать значительно сильнее, чем однозначный ион. Этим объясняется исключительно сильное действие иона родана на положительно заряженные коллоидные ионы, так как в этом случае влияют почти исключительно заряды атомов азота и серы, получается как бы действие одного многозначного отрицательного иона (в то время как в действительности имеется только однозначный отрицательный ион).

кие, чем оболочки вокруг мицелл,¹ направляющие силы свободных электрических зарядов являются соответственно более сильными, чем у нейтральных молекул, у которых силы, направленные в противоположные стороны, частично нейтрализуют друг друга (так что на диполь ориентирующе действуют только остатки этих сил). Таким образом, адсорбированные ионы повышают количество адсорбируемой воды, при чем еще трудно учесть, в какой степени этот фактор обуславливает увеличение количества связанной воды, так как и противоположно заряженный „свободный“ ион приносит с собой свою водную оболочку.

Также и адсорбированные молекулы—особенно, если они могут распадаться на ионы—могут повышать количество связанной воды. С другой стороны, адсорбция молекул может вызывать также и уменьшение адсорбции на поверхности, возможно, что этот случай имеет место при дублинии.²

Кроме того, необходимо учитывать еще и тот факт, на котором я подробнее остановлюсь в этой главе в параграфе г (1), что одноименно заряженные мицеллы отталкиваются друг от друга, в результате чего расстояние между ними увеличивается. В результате этого отталкивания вода свободно может поступать в расширенные интрамицеллярные промежутки.

Жидкость, вызвавшая набухание и проникшая в набухшее вещество, может содержать свободные ионы, так как она имеет приблизительно тот же состав, что и наружная жидкость. Однако, все же некоторая разница в составе имеется, и как раз эта разница и играет существенную роль при впитывании воды веществами, которые набухают в растворах электролита. Так как часть ионов прочно удерживается мицеллами, набухающее же вещество является электрически нейтральным, то противоположно заряженные ионы должны в таком же количестве находиться в жидкости, вызывающей набухание. Поэтому в набухом веществе содержится больше ионов, чем в окружающей его жидкости. С другой стороны, жидкость, вызывающая набухание, должна содержать меньшее количество ионов, вследствие так наз. доннановского равновесия (см. стр. 469). В результате действия этих обоих факторов в большинстве случаев в жидкости, вызывающей набухание, содержится большее количество ионов. Так как каждый ион приносит с собой водную оболочку, то адсорбция ионов обуславливает увеличение содержания воды в набухом веществе. Максимальное набухание может характеризовать и максимальное количество свободных зарядов в мицелле; это объяснение является особенно применимым для концентрированных растворов (даже в случае уменьшения водной оболочки). Законы распределения ионов в концентрированных растворах, как напр. в мерсеризационных щелоках, являются очень сложными. Однако, и в этом случае основной причиной увеличенного поглощения воды является более сильная адсорбция мицеллами одного из ионов (Паули).

То, что сильнее адсорбированному иону соответствует наличие „свободного“ подвижно-заряженного иона, особенно наглядно вытекает из явления электроосмоса. Необходимо отметить, что из очень разбавленных растворов едкого натра целлюлоза адсорбирует отрицательно заряженные ОН-ионы, в концентрированных же растворах, ввиду сильной электролитической диссоциации едкого натра, это явление трудно обнаружить.

¹ Число молекул воды, увлекаемых при электролизе в разбавленных растворах, дано J. Riesenfeld и Reinhold, Ph. Ch. 66, 672 (1909); однако, эти числа являются недостаточно точными (ср. также новые числа, данные Washburn, Ph. Ch. 66, 513 (1918) и Am. Soc. 37, 694 (1915).

² Водная оболочка может образовываться и на поверхности, не содержащей электролитов, однако, в присутствии электролитов или остатков электролитов эта водная оболочка имеет большую величину. Я не могу согласиться с мнением Герцога (Koll. Z. 39, стр. 104 (1926), что только органические вещества, содержащие электролиты, способны к набуханию; я напомню, например, о многих веществах, не содержащих электролитов, но сильно набухающих в органических растворителях.

Независимо от того, играют ли в данном случае роль ионы, адсорбированные мицеллой, или свободные ионы, поскольку мы считаем, что основной причиной, обуславливающей более сильное набухание в растворе электролитов, является притяжение, необходимо отметить следующие факты. Я уже упоминал, что при одинаковом заряде поглощение и ориентирование молекул воды тем сильнее, чем меньше величина ионов.^{1, 2} Приведенные в таблице данные, полученные Фаянсом и его сотрудниками, подтверждают это положение.

К а т и о н ы		А н и о н ы	
Радиус иона в 10^{-8} см	Теплота гидратации в кал.	Радиус иона в 10^{-8} см	Теплота гидратации в кал.
H ⁺ —	170	F ⁻ 0,75	41
Li ⁺ —	(36)	Cl ⁻ 0,953	0
Na ⁺ 0,517	16	Br ⁻ 1,021	- 9
Rb ⁺ 0,914	- 6	I ⁻ 1,122	- 20
Cs ⁺ (1,07)	- 10		

Теплота гидратации ионов калия и хлора равна нулю. Ион, обладающий двойным зарядом, имеет по Фаянсу в четыре раза большую теплоту гидратации, чем ион, обладающий ординарным зарядом. Эти числа являются правильными только для очень разбавленных растворов; с увеличением концентрации растворов степень гидратации уменьшается.³

Гидрофильность отдельных ионов, обладающих одинаковым зарядом, можно доказать и другим путем, исходя из явления электрострикции (Друде, Нернст), т. е. из величины сокращения объема, которое наблюдается у раствора, если сравнить его объем с суммой объемов воды и соли.⁴ В результате электростатического притяжения ионами диполей воды и соответствующей ориентировки последних получается более плотная группировка молекул; объем системы при этом уменьшается. Оказалось, что сила этого явления соответствует теплоте гидратации; чем меньше ион, тем сильнее электрострикция; у двухвалентных ионов она имеет большую величину, чем у одновалентных.

Я остановился на явлении электрострикции, потому что оно может в известной степени помочь объяснению явления сокращения объема при набухании в чистой воде, при котором (также, как и в случае сокращения объема при растворении в воде электролитов) увеличение объема системы после поглощения первых порций воды часто представляет из себя только небольшую часть всего объема поглощенной воды (а иногда, при известных условиях, может иметь даже отрицательную величину).

Параллелизм между электрострикцией и теплотой гидратации имеет существенное значение, так как на основе этого факта можно сделать важные заключения о гидрофильности в том случае, когда теплота гидратации еще неизвестна. Таким путем можно определить гидрофильное действие ионов, состоящих из нескольких атомов. В общем и целом, это действие тем сильнее, чем меньше ион и чем больше заряд, хотя необходимо учитывать и влияние строения иона.⁵

Можно расположить ионы по степени их гидрофильности в следующие ряды, в которых впереди всегда стоит ион, обладающий большей гидрофильностью:

¹ Или чем более эксцентрично распределены отдельные ионы.

² Fajans, N. 9, 730, 732 (1921).

³ Nernst, „Theoretische Chemie“, 11—15 изд. стр. 452. Уменьшение происходит тем быстрее, чем больше гидратация соответствующих ионов в бесконечно-разбавленных растворах.

⁴ Собственно воды и сплавленной соли.

⁵ Fajans, l. c., стр. 734; Pauli, l. c., стр. 12

Катионы
 Одновалентный: H, Li, Na, K, Rb, Cs
 Двухвалентный: Mg, Ca, Sr, Ba,

Анионы
 Одновалентный: F, Cl, Br, I
 Двухвалентный: CO₃, SO₄ и т. д.

Необходимо отметить, что в капиллярной физике и в коллоидной химии эти ряды давно¹ известны под названием *лиотропных рядов*. Лиотропные ряды, так же как и в данном случае, составляются таким образом, что гидрофильность иона в ряду уменьшается.²

В лиотропных рядах, кроме того, имеются и небольшие изменения в последовательности в зависимости от характера процесса, при котором они определены; это объясняется, повидимому, тем, что в этих случаях имеют место и вторичные изменения, которые влияют на эффект гидратации.³

Если эти взгляды, которые некоторым читателям могут казаться не относящимися к данному вопросу, но детальное обоснование которых является необходимым для понимания сущности дела, приложить к явлению набухания, то обнаружится следующая, принципиально-простая схема, которая, однако, при детальной разработке становится более сложной. Набухание в концентрированных водных растворах солей, кислот и оснований происходит сильнее, чем набухание в чистой воде, потому что в данном случае один ион адсорбируется поверхностью сильнее, чем другой; в результате этого сильного расщепления электрических зарядов усиливается связывание молекулярных диполей воды (так что в результате наличия больших водных оболочек вокруг мицелл и „свободных“ ионов большее количество воды активно, вследствие притяжения, впитывается набухающим веществом; с другой стороны, в результате взаимного отталкивания одноименно заряженных мицелл, они отодвигаются друг от друга, и весь их комплекс становится более рыхлым, в результате чего вода, так сказать, пассивно проникает в расширенные междумицеллярные пространства). В настоящее время еще трудно определить, какой из этих факторов играет главную роль и, может быть, имеет перевес над всеми другими; при дальнейшем изучении этой темы на этот вопрос необходимо обратить главное внимание.

Если процесс набухания прогрессирует, то в результате получается мицеллярно-дисперсное распределение твердого вещества в жидкости; образуется коллоидный раствор.

Также и адсорбция недиссоциированных молекул оснований, кислот и солей может вызвать усиленное поглощение воды; однако, в этом случае, как мы уже видели, поглощение не очень велико (на увеличение набухания не влияет взаимное отталкивание мицелл).

Мы должны перейти теперь к вопросу, который раньше был нами оставлен открытым, именно, где остается „свободный“ ион в то время как один из ионов адсорбируется поверхностью сильнее другого. Эта более сильная адсорбция одного иона обуславливает тот факт, что адсорбция приобретает чисто ионный характер, результатом чего является большее поглощение воды, разрыхление всего комплекса мицелл. Неадсорбированные ионы не могут находиться только на внешней поверхности набухающего вещества. Они должны находиться в той части раствора, который сравнительно свободно может проходить через поверхность мицеллы и поэтому может пройти при электроосмосе через набухающее вещество. Здесь играют роль пространства между отдельными мицеллами, а также и более грубые каналы, которые образуют напр. поры при ультрафильтрации. Повидимому эти поры и каналы играют важную роль, так как вышеупомянутые пространства являются очень мелкими, и нельзя себе представить, каким образом в этом случае может

¹ Freundlich, „Kapillarchemie“ 2 изд. 1922, стр. 80, 81, 119, 274, 790, 792 и т. д.

² Это не исключает того, что в известных случаях процесс может быть объяснен и иначе, я отмечаю это для избежания всяких недоразумений.

³ Возможно, что в виду того, что они всегда означают одно и то же, в известных случаях на степень гидратации влияют и другие причины.

произойти пространственное разделение. Этот вопрос, как уже было сказано, будет подробнее разобран ниже, пока же я мог остановиться на нем только очень коротко.

Во всяком случае, по всем вышеописанным теориям основную роль играет более сильная адсорбция одного из ионов на поверхности мицелл. Избирательная ионная адсорбция (в противоположность молекулярной адсорбции) происходит тем легче:

- 1) чем сильнее адсорбируется один ион по сравнению с другим,
- 2) чем легче отделяются ионы друг от друга,
- 3) чем сильнее различие в гидрофильности обоих ионов (вследствие „борьбы за воду“ в узких пустотах).

2. Избирательная адсорбция. В каких случаях имеет место этот вид адсорбции? Повидимому тогда, когда между набухающим продуктом и веществом, вызывающим набухание, образуется аддитивное соединение в стехиометрических соотношениях, которое в свою очередь может быть ионизировано;¹ однако, что имеет место только при концентрациях меньших, чем те концентрации, которые вызывают изменения решетки мицеллы—при более высоких концентрациях имеется уже другое состояние.

Так напр. в случае белков можно с уверенностью сказать, что кислота и соли связываются аминогруппой. Эти белковые соединения способны к ионизации, при чем образуются ионы белков, которые отличаются от исходных молекул белка тем, что они образуют растворы большей вязкости (большая водная оболочка), обладают другой вращательной способностью, другой способностью осаждаться при действии спирта и т. д. Большие заслуги в выяснении этого вопроса имеет Паули.² Он, совместно с Гандовским³ и Чиа-ри,⁴ впервые показал, что набухание происходит тем сильнее, чем больше белков имеется в ионизированном состоянии, и что степень набухания, так же как и число ионов белка, достигает известного предела. Я считаю, что эти работы Паули и его учеников являются основными для обоснования теории набухания в растворах электролитов. Их выводы в значительной степени могут быть применены и при рассмотрении процесса набухания целлюлозы.

Полисахариды ведут себя аналогично в этом отношении. Уже давно стало известным, что в некоторых случаях (особенно при набухании в щелочах) они образуют аддитивные соединения, о чем в предыдущей главе уже упоминалось: сюда относятся кнехтовское соединение $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$, алкалицеллюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot NaOH$, соединения целлюлозы с солями, с медью и аммиаком в медноаммиачном растворе. Как впервые указал Гесс,⁵ соединения эти подобно аддитивным соединениям солей и оснований с многозначными спиртами (как напр. с глицерином, маннитом и др.), полученными Грюном⁶ и др. исследователями, нужно рассматривать как аддитивные в смысле теории Альфреда Вернера. Не только в случае кнехтовского соединения, но и в случае других солей происходит, повидимому, присоединение посредством кислородных мостиков с образованием оксониевых соединений. При присоединении щелочей и некоторых солей образования алколятов, повидимому, не происходит, а образуются аддитивные соединения

¹ Целесообразно вкратце упомянуть об этой теории, не принимая, однако, возможности ионизации аддитивного соединения. Можно ли считать, что это аддитивное соединение может содержать большее количество воды в стехиометрических соотношениях (а сверх того и раствор электролита, вызывающего набухание)? Трудно понять, почему электролит, адсорбированный целлюлозой, должен связывать больше воды, чем электролит, не адсорбированный целлюлозой. Это положение не защищается и авторами. Однако, преимуществом этой рабочей гипотезы является ее простота.

² Сводку работ см. Pauli, *Physikalische Chemie der Eiweisskörper*, 1926 и Zsigmondy, *Kolloidchemie*.

³ Pauli и Handovsky, *Bio.* 18, стр. 340 (1909); 24, стр. 239 (1910); Handovsky, *Bio.* 25, стр. 510 (1910).

⁴ Chiari, *Bio.* 33, 167 (1911).

⁵ Hess, *Z. Angw.*, 38, 230 (1925).

⁶ Ср. стр. 182 этой книги.

через гидроксильные группы. Однако, в швейцеровом растворе происходит вероятно образование алкоголятов.

Аналогичные явления имеют место и при набухании крахмала в растворах электролитов. Точка зрения Паули поэтому, повидимому, полностью применима для объяснения всех процессов набухания в концентрированных водных растворах электролитов. При этом имеет место избирательная адсорбция, при чем молекулы, лежащие на поверхности мицелл, адсорбируют преимущественно один из ионов электролита, образуя ион аддитивного соединения, а другой ион остается „свободным“ в растворе. При этом поверхность приобретает заряд, величина которого повидимому уменьшается с увеличением концентрации электролита. Паули объясняет увеличение поглощения воды образованием водных оболочек вокруг ионов заряженной поверхности и вокруг свободных ионов. Однако, как уже было упомянуто выше, необходимо учитывать и увеличение поглощения воды в результате отталкивания одноименно заряженных частиц, а также учитывать и доннановское равновесие.

Кроме того, при избирательной адсорбции играют роль и многие из тех факторов, которые влияют и при неизбирательной адсорбции.

в) При концентрациях, больших и равных предельным

Пермutoидные реакции мицелл. Во всех случаях образования аддитивных соединений имеет место избирательная адсорбция на поверхности мицелл одного из двух противоположно заряженных ионов. Необходимо учитывать также и другую возможность, что молекулы набухающего вещества реагируют с электролитами, по типу пермutoидов, образуя ионы аддитивного соединения (или само аддитивное соединение). Как мы уже видели выше (стр. 455), рентгенография безусловно доказала, что данный случай имеет место при набухании целлюлозы, именно в том случае, когда концентрация раствора электролита выше предельной. Этот вопрос является новой и интересной проблемой. Мы ознакомились с основной точкой зрения Паули, что аддитивное соединение, образующееся при набухании, является в свою очередь значительно ионизированным. Если это химическое превращение ограничивается поверхностью мицеллы, что имеет место при концентрациях раствора, меньших предельных, то поверхность мицеллы покрывается слоем одноименных ионов. Если же, однако, все молекулы мицеллы реагируют пермutoидообразно, то каким образом сначала связывается избирательно только один из ионов, второй же ион только при более высоких концентрациях? Эту возможность, на основании всего вышесказанного, нужно учитывать. При полном реагировании всей мицеллы может получиться очень своеобразное явление: мицелла, состоящая, по меньшей мере частично, из одноименно заряженных молекул, в то время как противоположно заряженные ионы частично находятся вне мицеллы. Отталкивание тесно расположенных электрически одноименно заряженных частиц внутри мицеллы увеличивает расстояние между молекулами и внутри самой мицеллы, при чем возможно, что вода проникает в образовавшиеся промежуточные пространства (внутримицеллярное набухание). В первой главе (стр. 455) мы видели, что при набухании целлюлозы в щелочи правильность решетки нарушается и остается только один (вместо трех) период идентичности. Обусловливается ли это явление расширением решетки?

г) В обоих случаях

1. Расширение комплекса мицелл (или отдельных мицелл) в результате действия одноименных электрических зарядов. Это расширение и получающееся в результате этого процесса внутримицеллярное набухание являются причинами большей мягкости и пластичности продукта, получающегося при концентрациях раствора, соответствующих максимальному набуханию. Однако, до настоящего времени не имеется

достаточных данных для того, чтобы решить—не имеет ли в данном случае место просто более сильно выраженное междумицеллярное набухание. Этим расширением можно объяснить и столь загадочное укорочение, наблюдаемое при сильном набухании веществ, набухающих с сохранением волокнистой структуры.

Во всяком случае, каждое закономерное пространственное разделение обоих ионов ведет к расширению мицелл и веществ, построенных из них. В жидкостях, не содержащих твердых тел, столь отчетливое пространственное разделение зарядов, как это имеет место в набухающих веществах, является затруднительным. Однако эти проблемы являются настолько запутанными при процессах набухания, что с выводами надо быть очень осторожными, даже если в результате этой осторожности на известное время будем иметь тот недочет, что все взгляды придется формулировать в нескольких возможных вариантах. Сначала нужно разработать эти варианты теоретически и тогда только решить, какие опыты необходимо произвести для того, чтобы окончательно выбрать между отдельными вариантами.

2. Притяжение или диффузионное проникновение? К сожалению, придется также отметить возможность того, что предположение о зависимости впитывания воды при набухании в концентрированных растворах электролитов от притяжения воды к непосредственно или косвенно присоединенным к мицеллам ионам,—и все выводы, сделанные исходя из этого положения,—являются ошибочными. Это поглощение воды может явиться и результатом диффузии.

Известно, что осмотическое давление разбавленных растворов обуславливается не притяжением между растворителем и растворенным веществом, так как выделение тепла при разбавлении разведенного раствора, подчиняющегося законам Вант-Гоффа, практически равно нулю, в то время как изменение свободной энергии при этом представляет собою существенную величину; подтверждением вышешприведенных рассуждений являются свойства концентрированных растворов, в которых, как показал Нернст, выделение тепла и уменьшение свободной энергии приблизительно равны друг другу. Нернст противопоставил эти концентрированные растворы—как идеальные концентрированные—идеальным разбавленным растворам Вант-Гоффа; они отличаются по соотношению выделения тепла к изменению свободной энергии.¹

Каков механизм явлений в разбавленных растворах, в которых выделение тепла при разбавлении практически равно нулю? В этих растворах, как уже было сказано, не происходит никакого притяжения между растворителем и растворенным веществом, а происходит только диффузия обоих веществ, при чем каждое из них стремится занять возможно больший объем. Если два различных чистых газа, занимающих определенные объемы, отделить друг от друга при помощи непроницаемой стенки и затем эту стенку убрать, то возможность такого состояния, при котором газы будут гомогенно смешаны друг с другом, является значительно более вероятной, чем та возможность, что они останутся отделенными друг от друга, даже и в том случае, если мы пренебрежем (что имеем право сделать в случае газов, подчиняющихся закону Бойля) взаимным притяжением отдельных молекул газов. Большей вероятности такого состояния термодинамически соответствует увеличение энтропии (а следовательно и уменьшение свободной энергии) вследствие перемешивания.² Это увеличение энтропии при смешении двух газов носит название парадокса Гиббса. М. Планк указал на то важное обстоятельство, что, исходя из этого увеличения энтропии веществ при смешении в разбавленном газовом состоянии, можно вывести законы для идеальных разбавленных растворов.³ Эта важная теория Планка не привлекла того всеобщего

¹ W. Nernst, Wiedem. Ann. 53, 57 (1894).

² Свободная энергия равняется $\epsilon - \tau\eta$, где ϵ —внутренняя энергия, η —энтропия, τ —абсолютная температура системы.

³ Planck, Lehrbuch der Thermodynamik.

внимания, которого она несомненно заслуживает. Законы разбавленных растворов можно применять только в том случае, если можно пренебречь выделением теплоты при смешении (так что движущая сила диффузии заключается только в стремлении каждого из веществ занять возможно больший объем), и только при небольшом количестве одной из двух компонент.

Исходя из тепловой теоремы Нервста,¹ можно доказать, что и было сделано мною уже в 1912 году, что в неразбавленных растворах формула осмотического давления или относительного понижения давления пара (или, говоря более обще, свободной энергии) состоит не только из той части, которую дал Вант-Гофф, но к ней прибавляется и та часть, которая зависит от выделения тепла (теплоты смешения) и обуславливается действием притяжения между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. Ван-Лаар² впервые установил значение выделения тепла в неразбавленных растворах. Для предельного случая, когда выделение тепла очень велико (в концентрированных растворах), можно применить Нернстовский закон для идеальных концентрированных растворов, по которому выделение тепла и уменьшение свободной энергии приблизительно равны друг другу. При точном подсчете оба эти фактора должны быть учтены (нужно учесть также и третий фактор, о котором мало известно,³ но который также имеет заметную величину при значительных выделениях тепла). Это означает, что в концентрированных растворах играет роль не только стремление каждого вещества занять возможно больший объем, но в еще большей степени влияет и притяжение между молекулами и ионами растворенного вещества и молекулами растворителя. В мерсеризационных щелоках при разбавлении выделяется значительное количество тепла, поэтому и в этом случае применимы законы идеальных концентрированных растворов, в то время как законы идеальных разбавленных растворов в данном случае повидимому неприменимы. Это означает, что при этих концентрациях раствора повышенное поглощение воды набухающим веществом (адсорбирующим ионы или электролиты) является, главным образом, результатом притяжения между ионами (или молекулами) электролита и молекулами воды, а диффузионное проникновение воды имеет только второстепенное значение.

Так как концентрация едкого натра в мерсеризационных щелоках приближается к концентрациям идеальных концентрированных растворов, то, при развитии возможных представлений о процессе набухания, мною было взято за основу явление притяжения, а не диффузионного проникновения. Детальное сравнение дифференциального выделения тепла и уменьшения свободной энергии при набухании поможет в ближайшем будущем лучшему разъяснению этого вопроса. Правильность такой установки подтверждается в основном имеющимся опытным материалом. Опыты Барретта и Люиса,⁴ о которых подробнее будет сказано ниже, показали, что например процесс набухания целлюлозы в едком натре при тех концентрациях, которые применяются в технике, сопровождается сильным, а иногда и очень сильным выделением тепла. Изменение концентрации едкого натра, — как в чистом растворе, так и при набухании волокна, — происходило бы без выделения тепла только в том случае, если бы мы имели дело с диффузионным проникновением и с возможностью применения законов идеальных разбавленных растворов. При применяемых же в технике концентрациях едкого натра существует приблизительно равенство между количеством выделившегося тепла и уменьшением свободной энергии при разбавлении.

Процесс набухания целлюлозы принципиально отличается поэтому от процесса набухания желатины в разбавленных водных растворах кислот и оснований, для которого Проктер и Вильсон создали свою известную теорию набухания. В последнем случае исследуемые растворы имеют такую концентрацию, что при их разбавлении выделяется небольшое количество тепла, а увеличение степени набухания при адсорбции кислот или оснований происходит при таком сильном набухании, что почти всегда можно пренебречь выделением тепла в результате изменения степени набухания. В этом случае диффузионное проникновение воды к свободным ионам, (которые на основании доуновского равновесия имеют в набухшей желатине большую концентрацию, чем в растворе) является основной причиной увеличения степени набухания, которое обуславливается избирательной адсорбцией одного из ионов; в этом случае полностью можно применить законы, пригодные для разбавленных растворов, а также и закон действия масс в его обычной форме, что значительно упрощает всю проблему. Для идеальных концентрированных растворов закон действия масс должен быть как-то изменен, однако мы еще не знаем каким именно образом; в обычной же своей форме он здесь неприложим.

Я считаю, однако, нужным изложить, каким образом Проктер и Вильсон объяснили процесс набухания желатины в кислотах и щелоках для того, чтобы видеть, как разрешается проблема в случае разбавленных растворов. Доуан⁵ впервые показал, что если у нас имеется пространство, разделенное на 2 части, при чем в одной части его находится ион, который не может диффундировать в другую часть пространства, другие же ионы могут свободно передвигаться, то наступает равновесие, законы которого можно вычислить термодинамически. Распределение ионов, способных к диффузии, в обеих частях пространства будет различно. Если пере-

¹ Katz, Nernst-Festschrift, 1912, стр. 201.

² Van Laar, 6 докладов о термодинамическом потенциале, Брауншвейг.

³ Katz, Nernst-Festschrift, стр. 201—207.

⁴ Barrett и Lewis, T. Inst. 13, стр. 113, (1922).

⁵ Douvan, Z. El. Ch. 17, 572 (1911).

множить концентрации свободно диффундирующих ионов в обоих пространствах, то эти произведения будут одинаковы в обеих частях после наступления равновесия.

Доннана применил этот закон к тому случаю, когда причиной невозможности диффундирования определенного иона является полупроницаемая мембрана (в то время как другие ионы свободно могут диффундировать через эту мембрану). Для термодинамического обоснования этих законов является однако безразличным—ограничивается ли диффузия одного из ионов наличием полупроницаемой мембраны или какой-либо другой причиной. Проктер¹ показал, что при набухании в растворах электролитов мы имеем совершенно такой же случай, как и при мембранном равновесии Доннана. Ионы набухающего вещества, например желатины в разбавленной соляной кислоте, не могут диффундировать, так как они находятся в твердой желатине, и, следовательно, ограничены тем пространством, которое занимают частицы желатины, в то время как ионы хлора могут свободно диффундировать через все пространство. Поэтому в желатине образуется избыток ионов по сравнению с раствором. Этот избыток легко вычислить в случае раствора, к которому применимы законы идеальных разбавленных растворов. В желатину диффундирует вода, так как осмотическое давление внутри желатины больше, чем снаружи.

Если обозначим через n —концентрацию H^+ и Cl^- -ионов в наружной жидкости, y —концентрацию H^+ и Cl^- -ионов свободной соляной кислоты внутри геля и z —концентрацию свободных Cl^- -ионов в геле, заряд которых и обуславливает заряд мицелл желатины, то, согласно Доннанау, имеется следующее соотношение: распределение H^+ и Cl^- -ионов с обеих сторон „мембраны“ таково, что произведение концентраций обоих противоположно заряженных ионов в обеих частях пространства будет равно. Отсюда следует:

$$n^2 = y(y + z).$$

Избыток осмотического давления „ e “ в желатине вычисляется следующим образом:

$$e = 2y - 2n + z = -2n + \sqrt{4n^2 + z^2}.$$

Авторы выводят из этой формулы заключение, что максимум набухания может наступить и без наличия максимума зарядов мицелл, а именно тогда, когда избыток осмотического давления „ e “ в геле достигает максимума—причем количество избирательно связанных ионов (z) может и не достигнуть максимума.² Однако, до сих пор не выяснено—имеют ли место аналогичные соотношения при набухании в концентрированных растворах электролитов.

Многое говорит за то, что в концентрированных растворах максимум набухания соответствует максимальному количеству избирательно связанных ионов и что в этом случае основную роль играет притяжение. Однако, в этом случае наряду с другими факторами играет роль и доннановское равновесие.

Прогресс теории Проктера и Вильсона, по сравнению с теорией Паули и сотрудников, заключается в выдвижении в качестве основной причины поглощения воды набухшим веществом избытка свободных ионов в набухшем веществе (как результат доннановского равновесия). Это накопление воды происходит в результате того, что большее количество ионов притягивает и большее количество воды. Паули объясняет притяжение воды только действием ионов, связанных желатиной (или ионами самой желатины). Необходимо отметить, что взгляды Проктера и Вильсона являются дальнейшим развитием взглядов Паули, согласно которым основной причиной сильного набухания в воде является активное связывание иона набухающим веществом.³ Взгляды Проктера, как уже было сказано, могут быть применены также и к концентрированным растворам. Однако, в этом случае вопрос обстоит сложнее. Нужно считаться с уменьшением степени ионизации вследствие увеличения концентрации раствора; кроме того, осмотическое давление (или свободная энергия) зависит от теплового эффекта, и, наконец, в данном случае закон действия масс не может быть применен в той простой форме, в какой он применяется в случае разбавленных растворов и т. д.

И. Вильсон и В. Вильсон⁴ развили дальше теорию Проктера. Если в результате поглощения воды гель растягивается, то растяжение геля (для которого можно принять закон Гука о пропорциональности между растяжением и растягивающим усилием)⁵ противодействует растяжению, связанному с поглощением воды, т. е. набуханию.

¹ Procter, Soc. 105, стр. 313 (1914); Procter и Wilson, Soc. 109, 307 (1916).

² Возможно, заключение правильное.

³ Наглядное противопоставление первоначальной теории Паули позднейших теорий дает Loeb „Die Eiweisskörper“, 1924, стр. 10—31 и 200—207.

⁴ I. Wilson и W. Wilson, Am. 40, 886, (1918).

⁵ На вопрос о применимости закона Гука при больших удлинениях авторы отвечают чересчур положительно. Набухшая желатина обладает такой же растяжимостью, как каучук, а для растяжений каучука закон Гука, как известно, неприменим.

В результате можно сделать следующие общие выводы:

1) Более сильное поглощение воды целлюлозой, набухающей в растворах электролитов, основывается, главным образом на большей адсорбции мицеллами одного из ионов, т. е. на наличии свободных зарядов на поверхности мицелл или внутри их.

2) Сильная избирательная адсорбция одного из ионов целлюлозой основывается повидимому, главным образом на образовании аддитивных соединений целлюлозы с основаниями, кислотами и даже солями, при чем соединения эти ионизированы.

3) Благодаря этой адсорбции электролитов и в результате, с одной стороны, образования водных оболочек вокруг ионов и, с другой стороны, вследствие установления доннановского равновесия, в набухающем веществе может быть большее количество свободных ионов, чем в растворе. Эти свободные ионы увеличивают поглощение воды в результате притяжения, а может быть и в результате диффузии (Паули, Проктер и Вильсон).

4) Максимальное поглощение воды при набухании в концентрированных растворах электролитов указывает, повидимому, на максимальную адсорбцию ионов мицеллами или на максимальное количество свободных зарядов (Паули) и может быть на начинающееся уменьшение водных оболочек; максимум „свободных“ ионов может, однако, обуславливаться также и наличием доннановского равновесия (как это и принимается для разбавленных растворов). Могут влиять также и другие факторы.

5) Теория набухания в водных растворах электролитов приводит к ряду особенно интересных вопросов, на которых я здесь не могу останавливаться, напр. к проблеме междуионных сил в понимании Бьерума;² здесь могут иметь место большие пространственные разделения зарядов, чем в случае жидкой фазы.

6) К сожалению, теория процесса набухания является гораздо более запутанной, чем это думали раньше. В случае набухания целлюлозы имеется и дальнейшее усложнение, заключающееся в том, что при тех концентрациях растворов, которые имеют практическое значение, законы идеальных разбавленных растворов нельзя применять даже и приближенно, и скорее можно исходить из законов идеальных концентрированных растворов.

7) Необходимо считаться с тем фактом, что процесс набухания представляет собою исключительно запутанное явление. Задачей дальнейшего исследования является такого рода разрешение вопроса, которое даст возможность сравнительно простого объяснения. Однако, нужно остерегаться неуместного упрощения этой проблемы.

3. Описание процесса набухания целлюлозы в растворах едких щелочей как пример процесса набухания в концентрированных растворах электролитов³

а) Вступление. Только в одном случае, именно при набухании целлюлозы в концентрированных растворах едкой щелочи, имеется достаточно опытного материала для того, чтобы считать возможным дать достаточно полное описание этого процесса. Так как задачей этой книги является рассмотрение в первую очередь тех вопросов, которые являются выясненными по крайней мере в основных чертах, то я детально останавлиюсь только на процессе набухания в растворе едкой щелочи. Набухание в концентрированных растворах других электролитов проработано до настоящего времени слишком недостаточно для того, чтобы останавливаться на них здесь.

¹ Пункты 1 и 2 были впервые предложены Паули (1901) для объяснения более сильного набухания в растворах электролитов, в частности желатинны.

² См. Bjerrum, „Die Interionischen Kräfte“ в *Ergebn. d. exakten Naturw.* В. 5 (1926).

³ В этой и в следующей главе во всех случаях—кроме тех, где это особо не оговорено—концентрация щелочи дана в граммах в 100 см³ раствора.

Детальный разбор процесса набухания в щелочи может, однако, дать принципиальные указания на то, каким образом надо вообще рассматривать подобные процессы набухания. Процессы набухания целлюлозы в азотной кислоте, в медноаммиачном растворе, ацетилцеллюлозы в водных растворах солей и т. д. должны рассматриваться подобным же образом.

Однако, даже и в разбираемом нами случае многие факты являются еще неясными и почти все объяснения гипотетическими. Вопрос этот, однако, настолько важен и в научном и в техническом отношении, что мы сделали попытку объяснить весь имеющийся опытный материал, исходя из вышеприведенной точки зрения.

б) Исторический обзор. После того, как Мерсер в 1844 г. установил, что хлопок претерпевает сильные изменения при действии на него едкого натра, в результате которых он приобретает целый ряд новых свойств, вопрос о характере происходящих при этом процессе изменений все время подвергается повторному изучению. Несмотря на то, что до настоящего времени не имеется достаточно определенного объяснения этого процесса, мы все же располагаем подробным и ценным опытным материалом.

Мерсер¹ наблюдал, что при обработке хлопка концентрированным раствором едкого натра волокно набухает в поперечном и укорачивается в продольном направлении. После удаления едкого натра промывкою чистой или подкисленной водой, хлопок приобретает повышенную адсорбционную способность по отношению к красителям. При фильтровании концентрированного раствора едкого натра через хлопчатобумажную матерiu Мерсер наблюдал изменения волокон, раствор фильтровался очень медленно, и фильтрат обладал уд. весом только в 1,265, в то время как исходный раствор имел удельный вес 1,300. Ткань стала при этом прозрачнее, но толще, а в продольном и поперечном направлении несколько села. Это наблюдение и послужило исходным пунктом для открытия Мерсера. В дальнейшем он твердо установил, что аналогичное действие оказывают хлористый цинк и серная кислота.² Наилучшие результаты он получил при замочке отваренного со слабыми щелочами хлопка в 24—28% едком натре при температуре в 15°. При этом было сделано интересное наблюдение, что нагревание уменьшает действие щелочи, а охлаждение его усиливает. После промывки водой мерсеризованная ткань оказалась более тяжелой и плотной. Укорочение достигало $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ первоначальной длины, и ткань, которая насчитывала 200 нитей на дюйм, обладала после мерсеризации плотностью в 270 нитей на дюйм. Опыты на разрыв показали, что полоска, которая обладала до мерсеризации крепостью в 13 фунтов, после мерсеризации приобрела крепость в 22 фунта. Пучек нитей, который до мерсеризации требовал для разрыва нагрузку в 13 унций, после мерсеризации выдерживал 19 унций. Мерсеризованный хлопок обладает повышенной гигроскопичностью, поглощает из воздуха влаги на 4,5—5,5% больше, чем до мерсеризации. Мерсер предполагал, что целлюлоза образует с едким натром соединение $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot Na_2O$, которое при действии воды переходит в гидрат целлюлозы $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$. Впоследствии оказалось, что подобный же эффект получается при действии серной, азотной и фосфорной кислот соответствующих концентраций.³

В 1889 г. Лове⁴ сделал технически еще более важное открытие, заключающееся в том, что хлопок приобретает прекрасный шелковистый глянец. Если проводить мерсеризацию при натяжении, Лове нашел, что набухший в щелочи хлопок становится очень эластичным (я бы сказал, что он обладает такой же эластичностью, как каучук); после вытягивания он снова укор-

¹ Parnell, "The Life and Labours of John Mercer, sr. P. Gardner, Mercerisation and Appretur", 2 изд., 1912, стр. 3.

² Англ. пат. 1850 г.

³ Gardner, l. c., стр. 6; ткань, обработанная подобным образом, дает еще более полные и живые окраски, чем ткань, мерсеризованная щелочью.

⁴ Англ. пат. 4452, 15 марта 1890 г., ср. Gardner, l. c., стр. 14.

рачивается по длине, как только перестает действовать растягивающая сила. Если щелочь удаляется из растянутой ткани путем промывки, то хлопковое волокно остается в растянутом состоянии, при чем оно приобретает вышеупомянутый блеск.

Микроскопическое исследование волокна показывает, что оно получает в результате такой обработки совершенно другой вид: приобретает форму цилиндра с гладкой поверхностью, в то время как до обработки волокно имело сплюснутую форму с шероховатой поверхностью. Возможно, что образование этой гладкой поверхности и является причиной блеска, во всяком случае блеск представляет собою явление, которое не легко определить достаточно точно.

Вместо того, чтобы ткань сначала пропитывать и затем вытягивать, можно обрабатывать хлопок под натяжением, не позволяя ему сокращаться. При такой обработке также получается блеск.

Томас и Превост сделали возможным техническое осуществление метода Лове, применив для мерсеризации под натяжением пряжу из длиноволокнистого египетского хлопка; они первые указали современникам на большое техническое значение этих методов.¹ Сам же Лове, повидимому, не сознавал этого значения.

Большое техническое значение мерсеризации для процессов переработки хлопка стимулировало дальнейшую научную разработку этого вопроса. Этим обстоятельством и объясняется тот факт, что набухание целлюлозы в едких щелочах является процессом, сравнительно детально проработанным.

С точки зрения теории набухания процесс мерсеризации представляет собою пример необратимого набухания. После набухания и отбухания система обладает уже другими свойствами, чем до набухания. Необратимость процесса набухания характерна почти для всех набухающих веществ. Несмотря на то, что эта необратимость процесса имеет важное техническое значение, это обстоятельство не может помешать нам рассматривать ее, исходя из основных положений теории набухания, только как добавочное осложнение того основного процесса, к детальному описанию которого я сейчас перейду. К вопросу о необратимости я вернусь в 4-ом параграфе этой главы (стр. 491).

в) Изменения диаметра волокна при набухании. Большинство исследований было проведено, к сожалению, на хлопке. Благодаря спиральному расположению рядов мицелл в этом волокне, набухание его протекает значительно сложнее чем у волокон, мицеллы которых расположены приблизительно параллельно их оси. Так как расширение при набухании происходит преимущественно в перпендикулярном направлении по отношению к мицеллам, то поэтому всякое волокно, в котором мицеллы расположены по спирали, сокращается при набухании (приблизительно также, как сокращается при набухании канат, состоящий из многих отдельных волокон), та же длина навивается на цилиндр с увеличившимся диаметром. Если из сравнения с волокнами, в которых мицеллы расположены приблизительно параллельными рядами (как, напр., у конопли и рами) и вытекает, что каждый отдельный ряд мицелл при набухании сокращается—повидимому по другим законам, чем те, по которым происходит утолщение волокна,—то становится очевидным, что изменения размеров волокна при набухании (в случае спирального расположения мицелл) представляются явлением сложным, зависящим по крайней мере от двух факторов. Надо попытаться по возможности отделить друг от друга и изучать в отдельности оба эти фактора—укорочение и утолщение мицелл.

В последние годы английскими учеными проведены ценные и основательные исследования по вопросу о набухании отдельных волокон хлопка в раз-

¹ Герм. пат. 85 504, 1895 г.; добавочный патент № 17 664.

личных щелочах.¹ Естественно, что из всех целлюлозных волокон наибольшее значение имеет хлопок. Однако, с нашей точки зрения приходится сожалеть, что для этих детальных исследований не были использованы и другие волокна; эти данные были бы принципиально более важны. Наиболее подходящими для подобного рода исследований являются лубяные волокна, как, напр., конопля, лубяные волокна тутового дерева, хмеля, дрока; также и рами подходит для этой цели, хотя он и является несколько менее пригодным.²

Однако, на особенностях, связанных с применением хлопкового волокна для исследования, я не буду останавливаться более подробно, так как в этой книге освещаются в первую очередь теоретические, а не практические вопросы.

Если хотят изучить явление набухания в принципиально наиболее простой форме, то для этой цели наименее подходящим является применение пряжи. Закручивание отдельных волокон в пряжу, взаимное скольжение волокон, недостаточное проникание щелочи внутрь пучка волокон и т. д.—все это обуславливает влияние целого ряда подобных факторов, мешающих исследованию и которых нужно избежать. Что подобного рода исследования могут привести к большим заблуждениям, показывают результаты работ вышеназванных английских химиков, которые нашли, что укорочение отдельных волокон при набухании протекает по другим кривым, чем укорочение пряжи.³ Также и в этом случае я должен повторить то, что я уже говорил часто в отношении процесса набухания вообще:⁴ надо изучать явления, устраняя по возможности вторичные осложнения, так как только таким путем можно изучить сущность явлений с устранением опасности ложных выводов в результате действия вторичных факторов.

На вопрос, какие же исследования над отдельными волокнами можно считать ценными для обоснования теории набухания, приходится, к сожалению, ответить, что имеется лишь незначительное число работ, удовлетворяющих этим требованиям. Хотя опытная методика разработана достаточно удовлетворительно, а в некоторых случаях и вполне хорошо, все же простейшая форма волокна никогда не исследовалась. За неимением лучшего я вынужден базироваться главным образом на опытах с хлопком. Я стараюсь при этом исключить, по возможности, влияние вторичных факторов.

Материал сравнительно простой структуры представляют из себя и нити искусственного шелка, однако, и в этом случае необходимо исследовать элементарные волокна, а не всю нить, и кроме того надо рентгенографически установить степень параллелизации кристаллитов в продукте, чтобы знать, с чем мы имеем дело.

Хейзер и Бартушек⁵ изучали при помощи микроскопа увеличение диаметра волокна хлопка при набухании в различных щелочах. Они замачивали небольшие клочки хлопка в нескольких кубических сантиметрах различных щелочей различной концентрации. После нескольких часов воздействия щелока они клали волокна на предметное стекло и определяли увеличение ширины волокна при помощи микрометрического окуляра. В виду неодинаковой ширины волокна требуется произвести минимум 50 определений для нахождения средних значений. Подобный метод исследования может дать лишь приблизительное представление о характере протекания процесса.

Выяснилось, что в каждой серии опытов, проведенной с одной и той же щелочью, но при различных концентрациях, при определенной концентрации

¹ Ср. напр. работы, опубликованные в Journ. of the Text. Institute в послевоенные годы; сводку работ см. у Hall, Cotton-Cellulose, Лондон 1924.

² Так как при очень точных исследованиях необходимо учитывать влияние наклона мицеллы по отношению к оси волокна (ср. стр. 425) и в случае надобности вводить соответствующую поправку.

³ Ср. Hall, стр. 49 и след.

⁴ Katz, Z. El. Ch. 17, стр. 800 (1911); Koll. B. 9, стр. 1 (1916); Ergebn. d. exakt. Naturw. 3, стр. 336 (1924) и 4, 154 (1925).

⁵ Heuser и Bartussek, Cell. 6, стр. 22 (1926).

наблюдается максимум набухания. Этому максимуму соответствуют различные концентрации различных щелочей. Если на одной оси отложить концентрацию едкого натра в %, а на другой—расширение волокна, выраженное в % от первоначальной ширины сухого волокна, то получается кривая, изображенная на рис. 141.

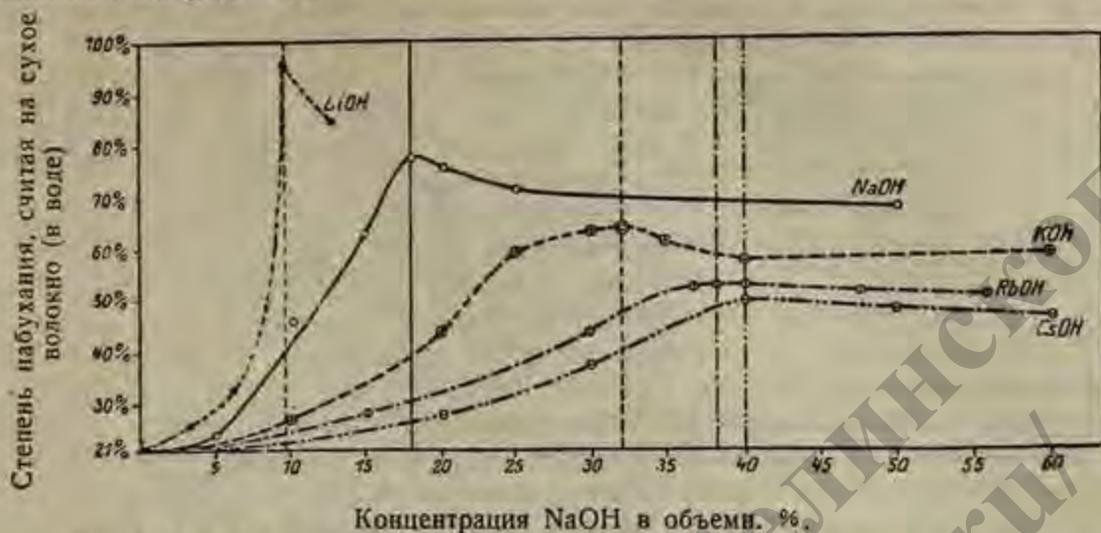
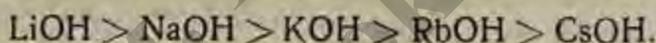


Рис. 141. Набухание (увеличение ширины) хлопкового волокна в различных щелочах, в зависимости от их концентрации (по Хейзеру и Бартунеку).

Ход процесса увеличения ширины волокна дан на рис. 141. С увеличением концентрации щелочи числа набухания сначала увеличиваются, проходят через максимум, после чего они уменьшаются, для LiOH наиболее быстро, для CsOH наиболее медленно. Степень максимального расширения волокна наибольшая в случае LiOH, наименьшая в случае CsOH—и уменьшается по следующему ряду:



Хейзер и Бартунек считают это увеличение ширины критерием для определения степени набухания. В общем и целом это, повидимому, и имеет место, так как вода располагается преимущественно по ширине волокна. Однако, благодаря одновременному укорочению волокна, оно становится толще, и это расширение волокна надо отделять от расширения в результате впитывания воды. Насколько влияет этот фактор, к сожалению, не удалось установить, и в первом приближении им, повидимому, можно пренебречь.

Щелочь	Концентр. при достиж. максимума набухания в %	Увеличение ширины волокна в %
LiOH	9,5	97
NaOH	18,0	78
KOH	32,0	64
RbOH	40,0	53
CsOH	40,0	47

Щелочь	Концентр. при максим. набух. в %	Концентр. щелочи в точке перегиба в %
LiOH	9,5	9—10
NaOH	18,0	15—20
KOH	32,0	28—30
RbOH	40,0	около 40
CsOH	40,0	40

Если считать увеличение ширины волокна за меру степени набухания, то возникает вопрос—чем объяснить появление этого максимума. Концентрации щелочи, при которых достигается максимум набухания, очень хорошо совпадают с минимальными концентрациями, при которых адсорбция щелочи² MeOH достигает стехиометрических отношений (т. наз. „точки перегиба“ на адсорбционной кривой). Это совпадение обеих концентраций видно из приведенного в рядом стоящей таблице сопоставления.

¹ Cell. 6, стр. 25 (1925) рис. 6 b.

² См. K. Schweiger, H. 117, 61 (1921).

³ Heuser, Z. Angw. 37, стр. 1016 (1924)

Максимальное набухание тем больше, чем больше гидрофильность катионов.¹

В следующей таблице приведена теплота гидратации катионов по Фаюансу и увеличение ширины волокна при достижении максимума набухания.

Как мы уже упоминали раньше, при достижении точки перегиба получается рентгенограмма, вполне отличная от рентгенограммы целлюлозы.

Ион	Теплота гидратации в кал.	Увеличение ширины в %
Li+	36	97
Na+	16	78
K+	0	64
Rb+	-6	53
Cs+	-10	47

Максимум набухания приблизительно совпадает с тем пунктом, при котором целлюлоза целиком превращается в аддитивное соединение (или в его ионы).

Рентгенограммы показывают, как мы уже видели раньше (см. стр. 454 и след.), что при более высоких концентрациях щелочи изменяется не только поверхность мицеллы, но и вся мицелла реагирует всеми молекулами, образуя аддитивное соединение. Так как максимум набухания совпадает с той точкой, при которой целлюлоза целиком превращается в аддитивное соединение, то это указывает на то, что максимальный заряд или максимальная избирательная адсорбция одного из ионов лежит также на точке перегиба (или, точнее, вблизи этой точки). При более низких концентрациях не все мицеллы реагируют всеми молекулами, но часть из них остается неизменной. Если принять, что прореагировавшие частицы целлюлозы ионизированы, то становится легко объяснимым увеличение степени набухания до известного максимума. Однако, многое еще остается неясным, если хотя бы детально представить себе весь механизм этого процесса. Проникает ли вода внутрь мицелл? Состоит ли мицелла также и внутри из электрически заряженных групп, или же они располагаются преимущественно на поверхности? То, что точка перегиба совпадает с максимальным набуханием, говорит за вероятность первого предположения. Для решения этого вопроса, имеющего фундаментальное значение, требуется проведение новых опытов.

Чем объясняется уменьшение набухания при больших концентрациях щелочи? Для объяснения этого факта имеется несколько возможностей. Хейзер и Бартунек объясняют это явление уменьшением водной оболочки ионов в результате увеличения концентрации; это уменьшение происходит сравнительно быстро в концентрированных растворах щелочей и тем быстрее, чем больше была водная оболочка вначале (см. выше). Этим и объясняется, почему падение кривой происходит с наибольшей быстротой для Li(OH), а с наименьшей — для Cs(OH) и Rb(OH). Вторым возможным объяснением является уменьшение степени ионизации соли и тем самым уменьшение электрических зарядов, связанных мицеллами; этим обстоятельством может быть объяснен и тот факт, что концентрация щелочи при достижении максимума набухания почти совпадает с той концентрацией, которая соответствует максимальной электропроводности,² однако, для рами, у которого точка перегиба лежит при более низких концентрациях, этого совпадения не наблюдается. В-третьих, необходимо учитывать возможность уменьшения зарядов в результате одновременной адсорбции противоположных ионов, может быть вследствие повторного молекулярного реагирования мицелл (см. стр. 459). Наконец, из изучения адсорбционной кривой (см. стр. 185) в ряде случаев вытекает, что даже в так называемой плоской части адсорбционной кривой поглощение щелочи целлюлозой не является постоянным, а увеличивается (иногда даже значительно) с увеличением концентрации. В этом случае необходимо считаться со сравнительно значительной адсорбцией MeOH (или с одновременной адсорбцией

¹ И чем больше разность в гидрофильности катиона и аниона, однако в нашем случае мы всегда имеем один и тот же анион.

² Heuser и Bartunek, l. c.

ионов Me и OH) поверхностью мицелл алкалицеллюлозы. Этот факт может вызвать изменение ориентирующей и связывающей силы на поверхности мицелл для диполей воды. Таким образом имеется целый ряд возможных объяснений. Во всяком случае, когда максимум набухания почти совпадает с точкой перегиба, наиболее вероятным объяснением этого явления является наличие максимального электрического заряда.¹

г) Укорочение волокна при набухании. Мы приступаем теперь к рассмотрению наиболее интересных изменений, происходящих при набухании. Почему волокна укорачиваются при сильном набухании? Причины этого мы еще не знаем, и именно потому, что явления эти еще так плохо изучены, они приобретают особенный интерес.

Также и в этом случае необходимо исследовать сначала те волокна, у которых мицеллы расположены приблизительно параллельно, так как иначе получается целый лабиринт добавочных усложнений. Из исследований хлопка я хочу отметить только тщательные измерения, произведенные Коллинсом и Вильямсом,² которые при помощи прибора, построенного по принципу тургометра Юстен-Мюллера, исследовали одновременно длину и ширину одиночных волокон. Интересно также определение силы, которую надо приложить к отдельному волокну для предупреждения его укорочения. Она составляет при набухании хлопкового волокна в 15,5% $NaOH$, в среднем, 160 мг, в то время как для растяжения до первоначальной длины волокна, набухшего в 15,5% $NaOH$, требуется сила в 320 мг. Впрочем это явление хорошо известно в технике для пряжи; для того, чтобы растянуть укоротившуюся пряжу, требуется большее усилие, чем для того, чтобы предупредить это сокращение.³

В отношении измерений укорочений отдельных волокон имеются очень ценные исследования Ноддера и Кинкида,⁴ которые исследовали процесс набухания рами и конопли в щелочах различной концентрации. В этих волокнах мицеллы расположены приблизительно параллельно, так что добавочных усложнений от наличия спиральной структуры в этом случае не имеется. Они нашли резко выраженное максимальное укорочение волокон при концентрациях щелочи, лежащих на несколько процентов ниже концентраций щелочи при точке перегиба; при более высоких концентрациях щелочи они наблюдали значительное и быстрое уменьшение укорочения. Максимальное сокращение для отдельных волокон при комнатной температуре было:

для рами при 10% $NaOH$
 „ конопли „ 10% $NaOH$.

На рис. 142 приведены сокращения волокон рами и конопли, как функция концентрации $NaOH$ (в градусах Тредвелля). Для этих кривых характерно, что сокращение обоих волокон при набухании изменяется в зависимости от концентрации щелочи иначе, чем утолщение волокон; уменьшение максимального сокращения с увеличением концентрации происходит значительно быстрее.⁵

¹ Интересные опыты о влиянии растворов едкого натра на сечение хлопкового волокна были произведены Вилоусом и Александром [T. Inst., 12, стр. 99 (1921)]. Они исследовали поперечное сечение волокна; так как кутикула набухает значительно меньше, то поверхности среза набухают значительно сильнее, чем те части, которые покрыты кутикулой. Они измерили поперечные сечения волокон под микроскопом. Полученные кривые довольно неправильны и обладают двумя максимумами: одним—при концентрации $NaOH$ в 10%, а другим—при 20% $NaOH$. Последний, повидимому, совпадает с максимумом, определенным Хейзером при 18% $NaOH$. Этот метод кажется мне мало надежным, так как влияние кутикулы на набухание (которое очевидно довольно значительно) отсутствует на поверхностях среза, а в перпендикулярном направлении все же сохраняется.

² Collins и Williams, T. Inst. 14, стр. 287 (1922).

³ О растягивающем усилии, необходимом для пряжи, набухшей в щелочах различной концентрации, см. некоторые данные у Gardner'a l. c.

⁴ Nodder и Kinkead, T. Inst. 14, стр. 142 (1923).

⁵ Для того, чтобы судить о различном характере кривых, оба процесса должны быть исследованы на одном и том же виде волокна, которое, по возможности, не должно иметь спиральной структуры.

Концентрации щелочи, при которых имеет место максимальное сокращение, являются повидимому меньшими, чем те, при которых наблюдается точка перегиба и исчезновение рентгенограммы целлюлозы (10% вместо 12%). Было бы весьма желательным определенно установить, отличаются ли в действительности эти концентрации друг от друга, так как это дало бы возможность вывести заключение о неодинаковом механизме обоих процессов.

Чем можно объяснить это сокращение при набухании? Необходимо напомнить, что при набухании в воде не наблюдается никакого сокращения.

Длина при этом процессе не изменяется (с точностью до 0,1%), толщина же увеличивается. Этот факт, наряду с наличием большой разницы в модуле эластичности, приводит к выводу, что мицеллы связаны в длинные цепи и что в таких цепях вода не проникает между отдельными мицеллами, она может проникать только в перпендикулярном направлении. Если это положение правильно, то почему наблюдается сильное сокращение при набухании в концентрированных растворах электролитов? Этот контраст является весьма характерным. Необходимо также отметить, что набухание в концентрированных водных растворах является значительно более интенсивным, чем в воде. Укорочение же волокна происходит только при очень сильном набухании. Другой возможностью является также и то, что укорочение является следствием тех процессов, которые связаны с изменением решетки целлюлозы. Поэтому в первую очередь необходимо разрешить вопрос, происходит ли укорочение волокна только в тех случаях, когда целлюлоза, после отмывки вещества, вызывающего набухание, дает рентгенограмму „мерсеризованной целлюлозы“, или это имеет место при любом сильном набухании.

Опытный материал, имеющийся в настоящее время, является слишком недостаточным для разрешения этого вопроса. Здесь совершенно необходимы добавочные исследования. Происходит ли сокращение при набухании в нейтральных растворах солей? По этому вопросу имеются исследования Мерсера, а также Гюбнера и Попе,² из которых ясно вытекает, что и в этом случае, так же как при набухании в щелочах, иногда наблюдается сокращение волокон. Гюбнер и Попе нашли, что, например, в насыщенном растворе иодистого бария и иодистой ртути, происходит сильное набухание и сокращение хлопкового волокна, наряду с соответствующим увеличением крепости,³ и что интенсивность этих явлений можно сравнить только с изменениями при набухании в концентрированном растворе NaOH. Многие другие соли не дают, по Гюбнеру и Попе, почти никакого укорочения. С другой стороны, Герцог⁴ указывает, что в растворах нейтральных солей никакого сокращения не происходит; однако, он не приводит никаких данных для подтверждения этого положения. До тех пор, пока этот вопрос не будет выяснен на основании дополнительного опытного материала, его нельзя решить определенно. Во всяком случае является вполне доказанным, что при набухании в растворах NaOH, LiOH и KOH происходит сильное сокращение длины волокон и что при набухании в этих растворах, если они являются достаточно концентрированными, рентгенограмма целлюлозы исчезает, и в промытом продукте появляются мерсеризационные полосы (столь же интенсивные, как и полосы (020) целлюлозы). В этих случаях также наступает размягчение волокна (оно становится студенистым) и набухший продукт приобретает каучукообразную эластичность, при растягивании удлинение его обратимо, величина удлинения зависит от природы волокна, но не превышает 50%. Если набухшее волокно высушить, то это эластичное удлинение пропадает, таким образом очевидно, что для получения подобного растяжения необходимо

¹ При набухании волокнистого коллагена в разбавленных кислотах и фенолах происходит сильное сокращение. Однако и в этом случае имеются основания предполагать образование химических соединений.

² J. Ind. 23, стр. 404 (1904).

³ Удивительно, что при этом не происходит раскручивание спиральных хлопковых волокон.

⁴ Koll. Z. 39, стр. 104 (1926).

присутствие воды. Влияет ли интенсивность набухания, которая столь отчетливо прямо или косвенно выявляется в кривых Ноддера и Кинкеда? Косвенное влияние может выражаться в поглощении воды, которая сообщает большую подвижность мельчайшим частицам, так что растягивающие силы могут лучше выравняться.

Очень затруднительно противопоставить достаточно отчетливо эти отдельные возможности, так как в отдельных случаях картина является очень неопределенной и неразработанной. Однако я попытаюсь сделать это.

1. Сокращение длины является результатом увеличения ширины.¹ Если в поперечном направлении мицеллы лежат далеко друг от друга, то, благодаря взаимному притяжению, эти мицеллы могут втягивать другие мицеллы в промежуточное пространство, при этом мицеллярные ряды вдвигаются друг в друга, подобно тому как можно вдвинуть один пучок карандашей в другой, при чем получающийся пучок будет соответственно толще. Большое количество поглощенной воды делает отдельные мицеллы достаточно подвижными по отношению друг к другу для того, чтобы это смещение сделалось возможным.

2. Если в отдельные мицеллы проникает много воды, то кристаллиты делаются подвижными по отношению друг к другу, и напряжения в решетке выравниваются. Происходящие при этом изменения в форме мицелл вызывают сокращение волокна, при чем правильность решетки алкалицеллюлозы нарушается подобным же образом, как у нити растянутого каучука после прекращения растяжения; также и у каучука нить становится короче и толще (возможно, однако, и влияние причин, приведенных в 1-ом параграфе). Многие факты указывают на то, что во всех волокнистых веществах существует нечто подобное натяжению, которое исчезает при достаточно сильном набухании, что сопровождается укорочением и утолщением волокон. Механизм этот ясно виден в случае растянутого каучука: каучук очень сильно сокращается, становится „аморфным“, т. е. не имеет уже отчетливо выраженной пространственной решетки. В этом случае остаются только две полосы. При разложении „алкалицеллюлозы“ мицеллы остаются укороченными, повидимому, потому что каждая мицелла целлюлозы кристаллизуется вновь и новая форма сохраняется.

3. Одноименные электрические заряды, расположенные на поверхности мицелл (или в ионах мицелл), разрушают целостность комплекса мицелл, и может быть даже целостность самих мицелл (см. стр. 467). В последнем случае нарушается кристаллическое строение отдельных мицелл или комплекса мицелл (при чем вода проникает внутрь). В результате увеличения расстояний между мицеллами, а также вследствие действия воды в качестве „смазывающего вещества“ сглаживаются² напряжения внутри вещества.

4. В результате поглощения воды мицеллы округляются при действии капиллярных сил (Герцог),³ кристаллиты приобретают форму капель. По

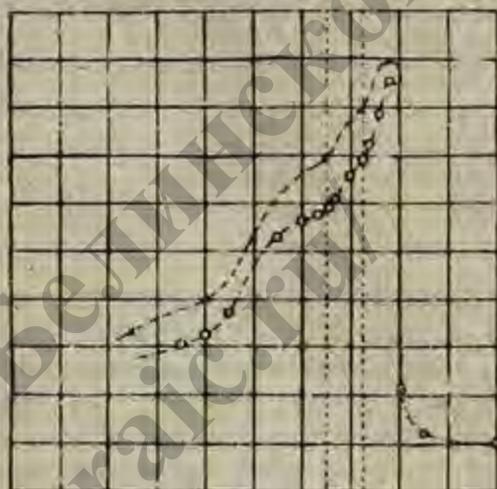


Рис. 142. Изменение длины единичных волокон рами и льна при набухании в едком натре (по Ноддеру и Кинкеду). На оси абсцисс дана концентрация едкого натра в градусах Тредвелля (каждое деление соответствует 10 градусам Тредвелля).

¹ Katz. Доклад в Коллоидном обществе в Нюрнберге в 1925 г.

² Это соображение приводится здесь впервые.

³ Koll. Z. 39, стр. 104 (1926).

Гордону¹ сила F , которая должна действовать на кристаллиты, чтобы компенсировать эту деформацию, должна равняться

$$F = S \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right),$$

где S — капиллярная постоянная, а a и c — два измерения кристаллита (120×10^{-8} см и 66×10^{-8} см). S — составляет приблизительно 50 дин./см². Вычисленная по этой формуле F равняется 2 кг/мм². Шульц экспериментально установил величину той силы, которую необходимо приложить к волокнам рами для избежания сокращения при набухании.

Вещество, вызывающее набухание	Концентрация в г на 100 см ³	Напряжение в кг/мм ²
KOH	40	3,8
NaOH	25	3,0
LiOH	10	2,2
HNO ₃	68	2,8

Какое из этих предположений наиболее отвечает действительности — не выяснено достаточно определенно до последнего времени. Ни одна из вышеприведенных теорий не является достаточно разработанной для того, чтобы сравнить ее с другими теориями и сделать возможной детальную дискуссию. Наиболее обоснованной — но все же не вполне доказанной — является четвертая гипотеза.

Впрочем, необходимо еще раз отметить, что также и у других веществ, обладающих волокнистой структурой (как напр. у волокнистого коллагена в сухожилиях при набухании в разбавленных кислотах, растворах солей, фенолах; у растянутого каучука в органических растворителях и т. д.), наблюдается укорочение при сильном набухании.

В связи с этим интересно отметить и изучавшиеся Вельтциеном² явления набухания искусственного шелка в растворах едкого натра различной концентрации. Укорочение волокна в едком натре является, очевидно, результатом выравнивания скрытых напряжений, зависящих от способа получения искусственного шелка. Также и в этом случае наблюдается максимальное сокращение, именно при набухании в 7,5% растворе едкого натра; при более же высоких концентрациях укорочение становится меньшим. Вельтциен приводит результаты набухания искусственного шелка, взятого из различных мотков одной и той же партии, при замачивании в щелочи разной концентрации. Характерным является низкая концентрация щелочи при достижении максимального укорачивания. Эта концентрация совпадает с рентгенографическим числом набухания искусственного шелка в едком натре (около 8%) (см. стр. 482). Максимальное укорочение должно было бы наступить тогда, когда вся целлюлоза превращена в „алкалицеллюлозу“. Но замечательно, что максимальное поглощение воды имеет место при сравнительно более высоких концентрациях NaOH (около 10—11%). В этом, а также и в других случаях, максимумы укорочения и набухания повидимому не совпадают друг с другом. Во всяком случае было бы весьма желательным точное нахождение этого максимума для искусственного шелка и выяснение причин этого несовпадения.

д) Количество поглощенной щелочи. В этой области большое значение имели опыты Фивега. В 1907 году им была определена адсорбция едкого натра хлопком из водного раствора едкого натра. Методика исследования оказалась недостаточно точной. Точные и воспроизводимые результаты получаются лишь при строгом выполнении всех предосторожностей.

Исследуемая целлюлоза взбалтывается в склянке с притертой пробкой, емкостью в 500 см³, с 250 см³ щелочи соответствующей концентрации, затем из раствора берут пипеткой 50 см³ и титруют. Разница в концентрации щелочи до и после поглощения дает возможность вычислить количество едкого натра, адсорбированного щелочью. Так как разница в концентрации

¹ Koll. Z. 39, стр. 107 (1926).

² Mitteilungen der Textilforschungsanstalt в Крефельде, т. I, стр. 15.

является очень незначительной, то небольшие ошибки определения могут обуславливать значительные колебания в вычисленных количествах адсорбированной щелочи.

Для того, чтобы избежать ошибок, вызываемых действием концентрированного едкого натра на стекло сосуда, взбалтывают предварительно 200 см³ щелочи в пустой склянке, отбирают 50 см³ раствора и титруют. Затем вносят в раствор 3 г сухого хлопка (хлопок должен быть совершенно сухой); взбалтывают час на машине, оставляют стоять 2 часа, отбирают еще 50 см³ раствора и титруют. При концентрации щелочи в 16% и выше надо укрепить на конце пипетки медную проволочную сетку для того, чтобы избежать засасывания в пипетку отдельных волоконцев. Необходимо также следить за тем, чтобы вата была равномерно пропитана.

Я намеренно подробно остановился на описании этой методики, так как при отступлениях и нецелесообразных изменениях ее был произведен ряд ошибочных опытов, которые несправедливо вносили сомнения в правильность работ Фивега. Я не буду касаться этих работ, тем более, что новые опыты Каррера,¹ Денерта и Кенига,² д'Анса и Егера,³ Хейзера⁴ и самого Фивега⁵ полностью подтвердили его первоначальные выводы.

Фивег получил приводимые ниже результаты при работе при комнатной температуре (необходимо

Поглощение NaOH хлопком из растворов щелочи различной концентрации

Концентр. в г NaOH на 100 см ³	Колич. NaOH (в г), поглощенное 100 г целлюлозы
0,4	0,4
2,0	0,9
4,0	2,7
8,0	4,4
12,0	8,4
16,0	12,6
20,0	13,0
24,0	13,0
28,0	15,4
33,0	20,4
35,0	22,6
40,0	22,5

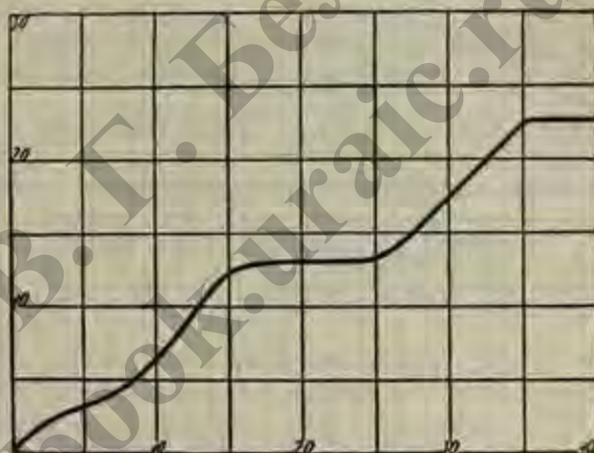


Рис. 143. Адсорбция едкого натра хлопком по Фивегу. На оси абсцисс отложены концентрации едкого натра в %; на оси ординат — количество адсорбированного NaOH (на 100 г сухого хлопка).

проводить все опыты одной серии при постоянной температуре, так как равновесное состояние очень чувствительно к изменениям температуры).

На рис. 143 результаты эти представлены в виде кривой. На кривой имеется характерная плоская часть (при концентрациях NaOH от 16 до 30%), и эта часть кривой является, по Фивегу, доказательством образования химического соединения. 13% NaOH, поглощенных целлюлозой, соответствуют приблизительно образованию химического соединения состава $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$, что согласуется с составом гладстоновского соединения.

Однако, исходя из этого представления, необходимо детальней осветить еще два пункта, на которые указали д'Анс и Егер:⁶ при низких концентрациях NaOH получается кривая, которая отличается от обычной адсорбционной кривой. Первая восходящая часть кривой адсорбции оказывается выпуклой

¹ Helv. 4, стр. 811 (1921); Cell. 2, стр. 125 (1921).

² Cell. 5, стр. 105 (1924); 6, стр. 1 (1925). Ср. также диссерт. Денерта, Дрезден, 1924.

³ Cell. 6, стр. 137 (1925).

⁴ Z. Angw. 37, стр. 1016 (1924).

⁵ B. 57, стр. 1917 (1924).

⁶ Cell. 6, стр. 137 (1925).

по отношению к оси абсцисс, вместо того, чтобы быть вогнутой. Это наблюдение д'Анса и Егера является, по моему мнению, правильным, и вопрос настоятельно требует разрешения. Во-вторых, по мнению этих авторов, плоская часть кривой, в случае образования соединения, также должна иметь другой вид; согласно физико-химическим теориям, с увеличением количества волокна концентрация раствора должна в известных пределах оставаться без изменения, в то время, как в данном случае было найдено обратное явление: адсорбированное количество щелочи при изменяющейся концентрации раствора на части кривой остается постоянной. В отношении второго замечания д'Анса и Егера нужно отметить, что при концентрациях от 8 до 14% NaOH кривая поднимается сравнительно быстро и имеется область приблизительно постоянных концентраций, которая, согласно теории, должна отвечать образованию соединения. То, что кривая поднимается при этом не вертикально, а только довольно круто вверх, может быть объяснено сильной диссоциированностью этого соединения. Возможно, однако, что в действительности имеются более сложные соотношения, чем это представлял себе Фивег. Тот взгляд на механизм этого явления, который мы высказали в двух предыдущих разделах этой главы, является значительно более сложным, чем принятие простого образования химического соединения $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$, хотя в основу нашего представления мы и кладем образование химического соединения.

Первая „точка перегиба“ лежит, согласно опытам Фивега, для хлопка при 16% NaOH. При более высоких концентрациях (около 30% NaOH) волокно

Адсорбция едкого натра различными сортами целлюлозы (различное положение точек перегиба)

Концентр. NaOH	Адсорбция NaOH	Концентр. NaOH	Адсорбция NaOH
Хлопок		Рами	
0,4	0,52	8	5,41
2,0	1,15	10	8,21
4,0	1,76	12	13,99
7,27	3,14	16	13,99
11,75	5,92	Египетский хлопок	
13,60	8,71	8	3,98
15,35	12,15	12	7,41
17,54	13,08	16	12,9
20,64	13,90	20	13,87
23,75	13,62	24	13,2
27,98	13,52	28	14,31
30,07	13,63	33	15,8
33,0	13,40	40	20,0
35,6	12,24	Вискозный шелк	
39,3	20,99	6	7,73
41,05	21,55	8	9,78
46,04	24,95	10	10,05
		12	13,30
		14	13,31
		16	13,61

поглощает новые количества едкого натра; плоская часть кривой кончается, наблюдается вторая точка перегиба, и кривая снова идет круто вверх. Этот второй быстрый подъем кривой переходит во вторую плоскую часть кривой, которой отвечает приблизительно состав $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$. Некоторые данные говорят за то, что это второе соединение действительно образуется. Однако, это является значительно менее твердо установленным, чем для первой плоской части кривой.

Фивег показал также, что концентрация NaOH в точке перегиба тем ниже, чем ниже температура. Повышение температуры усиливает очевидно диссоциацию образовавшейся щелочной целлюлозы. Им же были впоследствии получены аналогичные данные для рами, египетского хлопка и вискозного шелка.¹ Я привожу здесь как эти данные, так и его более новые данные

для хлопка. Методика исследования была та же, что и в предыдущих опытах. Оказалось, что, в зависимости от природы целлюлозы, точка перегиба лежит при различных концентрациях едкого натра.

Концентрации раствора, необходимые для получения первой точки перегиба, изменяются в зависимости от рода волокна. Причина этого еще не выяснена.

¹ Vieweg, B. 57, стр. 1917 (1924).

Концентрация щелочи, соответствующая первой точке перегиба, является, повидимому, характерной для каждого рода волокна.

Род волокна	Концентрация NaOH, соответствующая точке перегиба, в %
Хлопок	16
Рами	12
Египетск. хлопок (мако)	16
вискозный шелк	12

Правильность цифр, приводимых для искусственного шелка, является сомнительной.¹ Концентрация едкого натра, при которой исчезает рентгенограмма целлюлозы, лежит значительно ниже (около 8,5%).² и поэтому неясно, какие из этих данных являются более правильными. Определение точки перегиба является недостаточно надежным, так как та точка, где кривая начинает идти горизонтально, не может быть определена с достаточной точностью. Кроме того, при набухании искусственного шелка значительная часть его растворяется в щелочи, поэтому возможно, что найденная точка перегиба не отвечает действительности. Рентгеноспектрографический метод свободен от этих ошибок, пользуясь им можно работать с большим избытком щелочи, так как растворение части волокна в щелочи не является препятствием для определения. Согласно моему опыту, эти определения можно произвести очень точно; нужно иметь только запас растворов едкого натра (не содержащего углекислоты) различной концентрации (7%, 7,5%, 8%, 8,5% и т. д. до 20%). Тонкий пучок волокон подвергают набуханию в различных растворах, через несколько часов удаляют избыток щелочи, отжимая между листами фильтровальной бумаги, и протягивают пучок нитей через очень тонкую стеклянную трубочку, толщина стенок которой равняется 0,01 мм, а просвет 1,5 мм. Затем волокна, снова смоченные щелочью, просвечиваются в герметически закрытой камере (см. стр. 419).

Таким образом находят две смежные концентрации, между которыми исчезает последний остаток рентгенограммы целлюлозы; в качестве критерия при определении принимают экваториальные полосы (020). Кац ввел этот метод определения и предложил называть эти концентрации рентгеноспектрографическими числами набухания.³

Еще удобнее второй метод, который тоже дает надежные результаты — по крайней мере при набухании при комнатной температуре. Набухшие волокна промываются водой, к которой прибавлено небольшое количество уксусной кислоты (во все время процесса поддерживается при помощи термостата постоянная температура). Промытые волокна скручиваются в тонкий компактный пучок толщиной в 0,6 мм (скручивание имеет целью получение наиболее компактного пучка) и затем этот пучок нитей подвергается просвечиванию. Лучи от медного антикатада не должны содержать K_{β} -лучей (фильтрация через никкелевую фольгу толщиной 10—15 μ , см. стр. 419), так как иначе могут получиться существенные ошибки (см. стр. 497).

¹ Напротив, различие между хлопком, рами и египетским хлопком (мако) кажется мне установленным.

² Katz и Vieweg, Z. El. Ch. 31, стр. 157 (1925).

³ Katz, Cell. 6, стр. 35 (1925). Необходимо считаться также и с возможностью того, что (особенно у искусственного шелка) точка перегиба только приблизительно совпадает с рентгеноспектрографическим числом набухания и в действительности лежит несколько выше, так как недостаточная правильность решетки облегчает исчезновение рентгенограммы целлюлозы. Особенно заметно это расхождение в случае искусственного шелка. С этим положением совпадает и наблюдение Вельтциена, что максимальное набухание вызывает большее размягчение искусственного шелка, чем природных волокон. Поэтому для искусственного шелка необходимо проверить, насколько точно совпадают эти величины. Необходимо также проверить, исчезают ли обычным образом, при появлении мерсеризационных полос, полосы (020).

Критерием служит концентрация, при которой мерсеризационные полосы делаются одинаково интенсивными с полосами (020). Этот метод основывается на эмпирическом положении (Кац), что при тех минимальных концентрациях, при которых исчезает спектр целлюлозы, достигается и одинаковая интенсивность обеих полос, если работают при обыкновенной температуре и времени набухания в несколько часов.

По моему мнению, концентрация щелочи в точке перегиба и особенно рентгено-спектрографическое число набухания являются характерными для каждого сорта целлюлозы. Необходимо также учесть, что могут оказывать влияние и предварительная обработка, род образца и т. д., так как различные авторы получали весьма различные кривые поглощения для одного и того же продукта (напр., для хлопка). В виду сложности метода, не все эти данные являются, повидимому, одинаково надежными. Поразительно, что наиболее надежные исследования не обнаруживают значительной зависимости от названных причин. По моим наблюдениям, рентгеноспектрографическое число набухания все же является весьма характерным для данного вида волокна, если только характер предварительной обработки не очень различен. Являлось бы весьма желательным нахождение метода, который дал бы возможность различать отдельные сорта целлюлозы физико-химически; подобного метода однако пока еще не имеется. Найденные числа являются тем более высокими, чем „более ассоциированной“, по современным взглядам, или „чем менее разрушенной“ является целлюлоза; рентгеноспектрографическое число набухания является, повидимому, мерилем чего-то, что хорошо известно практикам, но что трудно поддается точной формулировке при современном уровне развития химии целлюлозы. Этот метод заслуживает гораздо более частого применения при исследованиях, чем это имело место до сих пор.

Что кривая адсорбции имеет действительно форму, какую ей приписывал Фивег, было подтверждено в последние годы исследованиями Каррера, Денерта и Хейзера. Каррер¹ тщательно высушивал набухшую целлюлозу и затем промывал ее 94% спиртом. Позднее Каррер и Нишида² определяли поглощение NaOH, применяя метод титрования Фивега, и снова обнаружили наличие плоской части кривой.

Денерт и Кениг³ работали по первоначальному методу Фивега и получили новые очень ценные данные. Ими была получена та же кривая поглощения NaOH, что и у Фивега. Ими же были исследованы также процессы поглощения целлюлозой LiOH, KOH и некоторых сильных органических аммонийных оснований. Во всех случаях было обнаружено наличие плоской части кривой с точкой перегиба; в случаях гидрата окиси триметилфениламмония и гидрата окиси гуанидония наблюдается и второй подъем кривой поглощения и вторая точка перегиба. Плоской части кривой соответствует поглощение на 1 моль $C_6H_{10}O_5$ следующего количества щелочи (в молях):

LiOH	0,49
NaOH	0,52
KOH	0,535
Гидрат окиси тетраметиламмония	0,30
Гидрат окиси триметилфениламмония	0,29
Гидрат окиси триметилсульфония	0,50

В 4-х из 6-ти случаев образуется соединение $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot MeOH$, в двух случаях результат значительно лучше совпадает с формулой $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot MeOH$ или $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot MeOH$. Исходя из аналогии с хорошо кристаллизующимися аддитивными соединениями щелочей с многозначными спиртами (как, напр., с глицерином, маннитом и др.) (см. стр. 182), существование подобных соединений различного состава не кажется невозможным.

¹ Cell. 2, стр. 126 (1920).

² Cell. 5, стр. 69 (1924).

³ Dehnert, Beiträge zur Kenntnis der Merzerisierungsprozesses (1924); Dehnert и König, Cell. 5, стр. 107 (1924); 6, стр. 1 (1925).

Хейзер¹ тоже получил числа, близкие к 0,50 для LiOH, NaOH и KOH, и отклоняющиеся от 0,50 числа для RbOH и CsOH.

По его данным, соединение целлюлозы с гидратами окисей рубидия и цезия значительно лучше согласуется с формулой $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot MeOH$. Молярные концентрации при точке перегиба являются по Хейзеру значительно большими для KOH, чем для LiOH и NaOH. Это может объясняться большей способностью калиевых соединений к гидролитическому расщеплению по сравнению с литиевыми и натриевыми соединениями, в соответствии с наблюдениями Каррера² о том, что калиевые соединения амилоз диссоциируются сильнее чем натриевые.

е) Полное набухание (щелочь плюс вода). Уже при рассмотрении вопроса об утолщении волокон при их набухании мы отметили, что при определенных концентрациях имеется максимум набухания; при более же высоких концентрациях набухание снова значительно уменьшается.

Непосредственные измерения полного набухания были произведены Вельтциеном (в особенности для искусственного волокна и, для сравнения, с хлопком). Вельтциен³ определял увеличение веса осторожно отжатых мотков одного и того же искусственного шелка при набухании в растворах едкого натра разной концентрации. Хорошо воспроизводимые результаты получаются, если набухший моток шелка после предварительного выжимания закручиванием расправляется и тщательно отжимается затем между листами фильтровальной бумаги, пока она не перестанет впитывать щелочь.

Разница в степени набухания при различных концентрациях щелочи очень различна; если увеличение веса вязкого шелка в чистой воде составляет около 200%, то в 10% щелочи вязкий шелк увеличивается в весе больше, чем на 500%, а медноаммиачный шелк (полученный при прядении с вытяжкой) больше, чем на 800%; в 20% NaOH эти увеличения составляют только 400 и, соответственно, 500%. Возможно, что все эти числа являются слишком высокими, т. к. капиллярно-связанная жидкость может оставаться между волокнами и после отжима. Однако количество ее будет составлять при набухании в различных растворах практически одну и ту же величину, и получится правильная форма кривой, если даже абсолютные цифры и будут неверные.

Поразительно, что для вязкого и медноаммиачного шелка кривые набухания в 6% едком натре почти полностью совпадают; однако при повышении концентрации раствора поглощение едкого натра медноаммиачным шелком будет больше, чем вязким (повышаясь до почти двойной величины). При набухании в 10—11% щелочи эти кривые обладают резко выраженным максимумом, который особенно заметен для медноаммиачного шелка. Необходимо также отметить, что и при достижении максимального набухания медноаммиачного шелка структура волокна, несмотря на значительно пониженную крепость, сохраняется, в то время как для вязкого шелка происходит полное

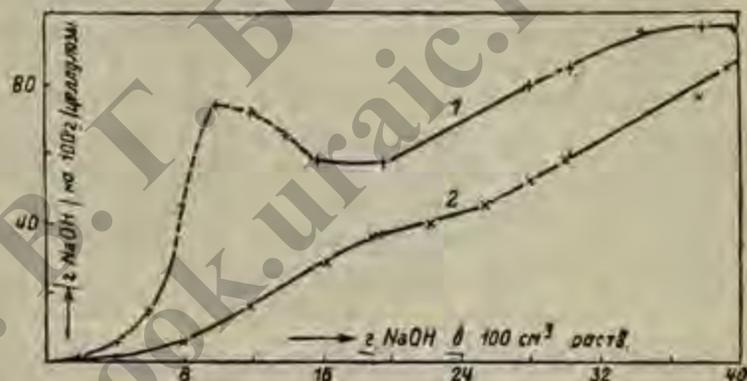


Рис. 144. Полное набухание медноаммиачного шелка в растворах едкого натра различной концентрации (кривая 1). (Кривая 2 дает поглощение едкого натра хлопком по Вельтциену).

¹ Z. Angw. 37, стр. 1010 (1926); Cell. 6 (1925).

² Z. Angw. 35, стр. 87 (1922).

³ Об определении набухания искусственного шелка см. Mittell. d. Textilforschungsanstalt. Крефельд, т. I, стр. 1; Mellin's Textilberichte 1926, № 4, стр. 31, 132 (последняя статья совместно с G. zum Tobel).

мацерирование отдельных волокон; одновременно заметная часть вещества растворяется в щелочи, что несомненно необходимо учитывать при определении степени набухания вещества; кроме того, часть щелочи связывается и растворившейся целлюлозой.

При концентрациях более высоких, чем та, при которой достигается максимум набухания, степень набухания снова уменьшается. Это уменьшение набухания после достижения его максимума мы уже отмечали при рассмотрении увеличения ширины и уменьшения длины как натуральных волокон, так и волокон искусственного шелка.¹

Позднее Вельтциен и Цумтобель² определили тем же методом и полное набухание хлопка (против этого метода мы можем привести те же возражения). И в этом случае был найден максимум набухания, но значительно меньший, чем в случае искусственного шелка (увеличение веса составляет 200%, в чистой же воде 50%). Максимум набухания лежит при 18—19% NaOH, т. е. опять приблизительно при той же концентрации NaOH (или несколько более высокой), которая соответствует и точке перегиба.

Аналогичные данные были получены для хлопка Ковардом и Спенсером³ по другому методу. Они центрифугировали хлопок для удаления избытка жидкости и получили аналогичные, но менее правильные кривые, у которых максимум был выражен гораздо менее отчетливо.

ж) Поглощение воды. Если сравнить кривые полного набухания с кривой поглощения едкого натра, то можно заметить, что в плоской части кривой поглощения воды уменьшается (поглощение воды достигает максимума около точки перегиба). Ковард и Спенсер⁴ пробовали найти зависимость количества поглощенной воды от концентрации едкого натра. Уменьшение набухания в воде указывает, исходя из развитых раньше положений, на уменьшение (в плоской части кривой адсорбции NaOH) количества зарядов, связанных мицеллами (стр. 477). Если при этих концентрациях адсорбция NaOH все же увеличивается, то щелочь адсорбируется, по видимому, уже в виде недиссоциированных молекул.

з) О влиянии температуры на степень набухания. Как уже было сказано выше (см. стр. 472), еще Мерсером было замечено, что при повышении температуры для получения того же самого эффекта требуется щелочь большей концентрации; при более же низкой температуре тот же эффект достигается при более низкой концентрации щелочи. Эффект мерсеризации заключается в укорочении волокна, в увеличении окрашиваемости, крепости и т. д., все это характеризуют необратимый процесс набухания после отмычки вещества, вызывающего набухание. Мы остановимся сейчас на другом вопросе: на зависимости самого процесса набухания (а не только его необратимой части) от концентрации раствора. По этому вопросу не имеется точного экспериментального материала.⁵

Мы вынуждены поэтому исходить из имеющегося материала, т. е. из тех опытов, в которых определяется степень необратимости процесса. Так как степень необратимости и ее интенсивность тем больше, чем сильнее было набухание, то из этих опытов с значительной долей вероятности можно установить, что и само набухание зависит от температуры.

¹ Максимум набухания лежит в этом случае лишь вблизи точки перегиба адсорбционной кривой, и именно здесь необходимо было бы исследовать, имеют ли найденные отклонения реальное значение. Фивег, как уже было упомянуто выше, нашел точку перегиба для вискозного шелка при 12% NaOH; рентгеноспектрографическое число набухания в едком натре, найденное Кацем и Фивегом, равняется 8%; во всяком случае эти числа для искусственного шелка лежат значительно ниже, чем для хлопка, для которого обе величины достигают 16%. Разница между этими числами еще нуждается в объяснении.

² I. c.

³ Coward и Spencer, T. Inst., 14, стр. 23 (1923).

⁴ I. c., стр. 32.

⁵ См. очень сжато описанные опыты Фивега.

В нижеприводимых опытах Гарднера¹ определялось остающееся, после мерсеризации без натяжения, сокращение хлопчатобумажной пряжи (в процентах к первоначальной длине), при чем щелочь имела разную температуру (известно, что у хлопчатобумажной пряжи сокращение происходит в большей степени, чем у отдельного хлопкового волокна. В этом случае играют роль все вторичные факторы. Однако все же, несмотря на эти усложнения, можно на основании этих опытов вывести заключение о влиянии температуры).

Из вышеприведенных фактов, а также и из многих практических наблюдений, сделанных при мерсеризации целлюлозных волокон, определенно вытекает, что набухание тем слабее, чем выше температура, и тем сильнее, чем она ниже. Известно, что больший эффект мерсеризации (а также и более сильное набухание) получают при работе при -9° вместо $+2^{\circ}$.²

Укорочение хлопчатобумажной пряжи при мерсеризации при различной температуре и при разной концентрации едкого натра (в % от первоначальной длины)³

NaOH	3,5%			7,0%			11,2%			22,5%		
	1	10	30	1	10	30	1	10	30	1	10	30
Продолж. воздействия в минутах												
Т-ра мерсериз. 2°	0	0	0	1	1	1	12,2	15,2	15,8	19,2	19,8	21,5
" " " 18°	0	0	0	0	0	0	8,1	8,8	11,8	19,8	20,1	21,0
" " " 30°	0	0	0	0	0	0	4,6	4,6	6,0	19,0	19,5	19,0
" " " 80°	0	0	0	0	0	0	3,5	3,5	9,8	13,4	13,7	14,2

Для объяснения влияния температуры необходимо отметить следующее: может быть, изменение температуры влияет на изменение энергетического потенциала кристаллитов целлюлозы (стр. 459); или же в том случае, когда имеется равновесное состояние, увеличение набухания можно сравнить с обратимым процессом, который протекает с выделением тепла. Этот процесс может быть двоякого рода:

- а) Поглощение большего количества щелочи или ионов щелочи целлюлозой.
- б) Образование больших водных оболочек вокруг ионов, адсорбированных целлюлозой.

Оба процесса обуславливают выделение тепла. Вышеупомянутые опыты Фивега и рентгенограммы Каца⁴ показывают, что первый из этих факторов играет, повидимому, основную роль, так как рентгеноспектрографическое число набухания изменяется очень значительно с изменением температуры (оно определялось путем установления концентрации щелочи, при которой мерсеризационные полосы в диаграмме промытой целлюлозы имеют ту же интенсивность, что и полоса (020)). Для того чтобы получить одинаковый рентгенографический эффект мерсеризации при 37° , надо применять значительно более высокую, а при 2° значительно более низкую концентрацию щелочи, чем при мерсеризации при комнатной температуре.

Весьма возможно поэтому, что "аддитивное соединение целлюлозы со щелочью" диссоциирует тем сильнее, чем выше температура.

¹ Gardner, I. c., стр. 88.

² При всяких исследовательских работах по набуханию и мерсеризации в щелочи следует принять во внимание, что как уже было упомянуто на стр. 482, этот процесс в сильной степени зависит от температуры и поэтому необходимо работать при постоянной температуре (в термостате, в котором легко регулировать температуру до $0,1^{\circ}$) или по крайней мере в комнате с постоянной температурой, в которой температура все время контролируется (лучше всего при помощи самопишущего прибора). Будет не лишним еще раз подчеркнуть это обстоятельство.

³ Данные, приведенные в этой таблице, значительно усложнены тем обстоятельством, что работа производилась с пряжей, а не с отдельными волокнами. Для отдельных волокон процесс заканчивается в течение нескольких минут. Весьма желательно было бы повторить эти опыты над отдельными волокнами с параллельно расположенными рядами мицелл.

Z. El. Ch. 32, стр. 259 (1926).

и) Растворимость целлюлозы в растворах едкого натра различной концентрации. Все эти исследования дают очень неполное представление о характере этих процессов, если не учитывать растворимость целлюлозы в щелочи различной концентрации. Эта растворимость при концентрациях щелочи около точки перегиба является довольно значительной (растворяется свыше 10% целлюлозы). Это влияет, прежде всего, на вычисленную величину адсорбции едкого натра, которая, будучи вычислена для нерастворенной целлюлозы, будет естественно значительно большей, чем в том случае, если расчет ведется на все количество целлюлозы (в том числе и растворившейся). Необходимо также учитывать связывание едкого натра растворенной целлюлозой; однако, затруднительно правильно вычислить эту поправку. При проведении точных исследований над изменениями целлюлозы при набухании, необходимо по возможности учитывать эти факторы.

Интересна зависимость количества растворяющейся целлюлозы от концентрации NaOH. Важные исследования в этой области принадлежат д'Ансу и Егеру. Повидимому, имеется максимум количества растворенной целлюлозы, и этот максимум для ваты и древесной целлюлозы при температуре 23° лежит при 12% NaOH. В нижеприводимой таблице дано количество растворившейся древесной целлюлозы и хлопка; 4 г целлюлозы замачивались в 80 см³ едкого натра.¹

Хлопок		Древесная целлюлоза	
Концентр. NaOH	Количество растворенной целлюлозы в г на 100 г исход. продукта	Концентр. NaOH	Количество растворенной целлюлозы в г на 100 г исход. продукта
8,3	14,5	8,0	1,7
12,3	21,4	12,0	6,7
15,7	15,6	16,5	4,4
19,9	14,2	19,7	3,3
24,1	12,1	24,0	2,9
27,8	10,2	28,0	2,8
31,6	8,5	31,0	2,2
35,2	5,0	37,2	1,3
37,8	3,0	38,6	0,1
42,6	1,4	43,4	—

Как видно из этой таблицы, существует резко выраженный максимум растворимости целлюлозы в едком натре.

Все ли мицеллы целлюлозы одинаково энергично реагируют с NaOH и не растворяются ли те из них, которые реагируют наиболее легко? То, что не имеется резкой границы, а только определенный интервал, привело нас к заключению, что повидимому не все мицеллы одинаково реагируют с едким натром. Эту гипотезу подтверждают и различные значения числа набухания для различных сортов целлюлозы; однако возможно и другое объяснение этого явления, как, напр., различная связь между мицеллами, т. е. различное механическое противодействие набуханию, или влияние различной величины мицелл. Во всяком случае вопрос о совпадении максимумов растворения и набухания должен быть подвергнут повторному исследованию на одном и том же образце целлюлозы. Характерно, что д'Анс и Егер² также дают максимум набухания исследованных ими целлюлоз при 12% NaOH, так что в этом случае имеется полное совпадение; однако приводимые ими концентрации щелочи, соответствующие точке перегиба, ниже, чем у других исследователей; этот вопрос требует более детального разъяснения. То, что

¹ Из раствора щелочи, который применялся для определения количества адсорбированного NaOH, растворенная целлюлоза выделялась прибавлением уксусной кислоты и спирта и затем определялась количественно.

² Cell. 6, стр. 146 (1925).

при растворении целлюлозы имеется максимум, хорошо согласуется с теорией набухания в том виде, как она была изложена выше. Растворение происходит в том случае, когда водные оболочки настолько велики, а отталкивание одноименно заряженных мицелл настолько сильно, что мицеллы отделяются друг от друга и распределяются в растворе. Наиболее правдоподобным объяснением максимума растворимости является наличие максимума зарядов (аналогичное объяснение давалось и при изучении процесса набухания). Поэтому очень интересными являются те случаи, при которых максимальное набухание и растворение получаются при одних и тех же концентрациях. Однако необходимо еще установить, не происходит ли добавочное растворение целлюлозы при повторной ее обработке новыми порциями свежего щелока той же концентрации. Происходит ли при растворении целлюлозы также и уменьшение величины мицелл еще достаточно точно не известно.¹

к) Рассмотрение проблемы с точки зрения правила фаз. Вместо выяснения вопроса о количестве едкого натра и воды, поглощаемых целлюлозой, и о количестве целлюлозы, переходящей в раствор, можно исследовать вопрос о составе обеих фаз, находящихся в „равновесии“. При рассмотрении этих фаз все три компонента (целлюлоза, едкий натр и вода) играют одинаковую роль. Состав фаз из этих трех компонент наглядней изобразить при помощи трехугольной, а не прямоугольной системы координат (равносторонний треугольник). Д'Анс и Егер² попробовали применить подобную диаграмму для разбираемой нами системы. До настоящего времени этот метод ничего существенно нового не дает, однако в будущем он может приобрести большое значение и привести к ценным результатам. О форме этих диаграмм см. оригинальные работы.

л) Выделение тепла при набухании. По вопросу о выделении тепла при погружении сухого хлопка в раствор едкого натра различной концентрации имеется ценное исследование Барата и Льюиса.³ Пока еще не выяснено влияет ли раскручивание или закручивание рядов мицелл хлопкового волокна (имеющих спиральную форму) на выделение тепла, но мы можем принять, что этот фактор не имеет существенного значения.

Барат и Льюис предложили очень целесообразный метод, который можно рекомендовать при всех дальнейших аналогичных исследованиях.⁴ В ящике с изоляцией находятся два дюаровских сосуда; в них помещены калориметры одинаковой величины, которые можно нагревать электричеством с помощью обмотки из металлической проволоки. Подводимое количество тепла может быть точно вычислено, зная напряжение, силу тока и время его пропускания.

В обоих калориметрах имеются одинаковые термометры сопротивления; эти сопротивления могут быть уравнены при помощи мостика Уитстона. По окончании набухания во второй калориметр подводится точно определяемое количество энергии до тех пор, пока стрелка на гальванометре не примет того же нулевого положения, что и в начале опыта. В обоих калориметрах имеется одно и то же количество (12 см³) щелочи. При этом методе исследования тот факт, что процесс набухания протекает во времени, влияет очень мало, в то время как при работе с термометром это обстоятельство имеет существенное значение.

При повторении этих опытов было бы, повидимому, целесообразным брать несколько большее количество щелочи на 1 г целлюлозы, чем это делали Барат и Льюис. Если брать на 0,25 г целлюлозы только 12 см³

¹ См. опыты Герцога и Крюгера, описанные на стр. 423—424.

² *l. c.*, стр. 146.

³ Baratti и Lewis, *T. Inst.* 13, стр. 113 (1922).

⁴ Вполне целесообразно применять для определения теплоты набухания и ледяной калориметр Бунзена. По сравнению с описанным методом он имеет преимущество, что все процессы протекают при одной и той же температуре, но также и тот недостаток, что все определения можно производить только при температуре -0° .

щелочи, то заметную роль играет понижение концентрации щелочи в результате адсорбции целлюлозой. Очень важно поддерживать во всех опытах одну и ту же температуру, так как этот процесс очень чувствителен к ее изменениям. Однако, отвлекаясь от всех этих вопросов, необходимо признать, что метод исследования Барата и Льюиса является значительным шагом вперед в области исследования процессов набухания.

Барат и Льюис приводят следующие данные для теплоты набухания.

Полученные для W_1 данные графически изображены на рис. 145.

Оказывается, что выделение тепла особенно быстро возрастает при переходных концентрациях щелочи, при которых мицеллы целлюлозы превращаются

г NaOH в г в 100 см ³ раствора	Кал. на 1 г хлопка (W)	Кал. на 1 г хлопка, исключая теплоту, выделяемую при набухании в чист. воде (W_1)
0	3,6	0
7,4	6,7	3,1
10,2	9,3	5,7
13,0	16,1	12,5
18,6	22,5	18,9
21,3	25,9	22,3
25,0	29,5	25,9
27,0	31,4	27,8
30,6	33,8	30,2
37,4	37,6	33,1
55,0	39,2	35,6

в мицеллы щелочной целлюлозы (8—16%). Однако остается неясным, почему эта кривая все еще сильно поднимается и при концентрациях, соответствующих плоской части адсорбционной кривой (при 16—33% NaOH). При этих концентрациях щелочи адсорбция NaOH целлюлозой почти не изменяется, содержание же воды в волокне уменьшается. Чем же обуславливается сильное выделение тепла? Возможно, это объясняется адсорбцией едкого натра мицеллами образовавшейся алкалицеллюлозы; эта адсорбция ясно заметна на некоторых адсорбционных кривых (см. стр. 185); в других случаях (как, напр., на адсорбционной

кривой, тщательно определенной Фивегом)¹ это явление не наблюдается. Так как эта адсорбция сильно изменяется в различных случаях, то

затруднительно определить ее влияние на теплоту набухания.

Для выяснения этого вопроса необходимо определить одновременно теплоту набухания и кривую адсорбции для одного и того же образца хлопка. Следующие соображения могут, повидимому, объяснить этот факт. В плоской части адсорбционной кривой число комплексных ионов целлюлозы уменьшается (согласно нашим представлениям, приведенным во 2-м параграфе этой главы). Так как в точке перегиба происходит значительное разделение зарядов, то в конце плоской части кривой они должны значительно уменьшиться. Это обратное соединение ионов комплексного целлюлозного соединения может сопровождаться заметным калорическим эффектом и вызвать усиленное выделение тепла в плоской части адсорбционной кривой.

Тот факт, что с повышением температуры мерсеризации концентрация раствора должна увеличиваться, указывает термодинамически на положительный тепловой эффект набухания (см. стр. 442), поскольку это явление

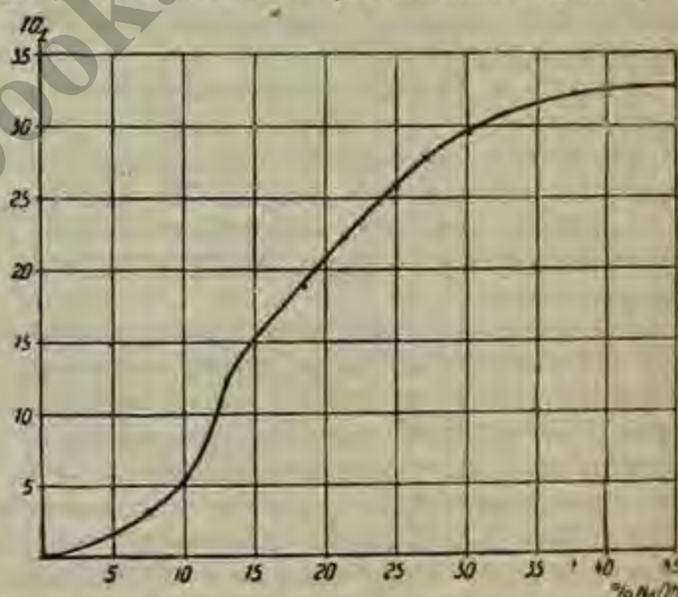


Рис 145. Теплота набухания W_1 в калориях, выделяемая 1 г сухого хлопка при замачивании в NaOH различной концентрации (по Барату и Льюису).

¹ В. 57, стр. 1917 (1924); приведено в этой книге на стр. 481.

может рассматриваться, как равновесие. Тепловой эффект этот можно назвать дифференциальным, в отличие от вышеописанного, который можно назвать интегральной теплотой набухания. В другом месте¹ я детально останавливался на соотношении между этими обеими величинами и на том ограничении, которое вызывается необратимостью этого явления. В виду сложности этого вопроса я ограничусь только ссылкой на эту статью, в которой все эти обстоятельства разобраны мною более подробно.

м) Каучукоподобная растяжимость набухших волокон. Мне хотелось бы обратить на нее особое внимание; эта аналогия всегда приходила мне в голову при моих исследованиях над растяжением каучука. Это свойство носит обычно другое название. Можно предположить, что целлюлоза и каучук являются двумя крайними представителями одного и того же ряда „высокомолекулярных“ веществ. У целлюлозы междумицеллярные силы настолько значительны, что вещество выделяется в виде соединения с хорошо выраженной решеткой и только под влиянием размягчающих веществ, как напр. щелочи, становится каучукообразным. Наоборот, у каучука и у каучукоподобных веществ силы эти настолько слабы, что лишь под влиянием внешних сил могут образоваться правильные решетки.² В щелочной целлюлозе имеется только один период идентичности, лежащий перпендикулярно к направлению волокна, в то время как в растянутом натуральном каучуке имеются три периода. Аналогичное переходное состояние, как у набухшей целлюлозы, наблюдается и у растянутого W-метилкаучука.³

Можно даже сказать, что щелочь является эластификатором по отношению к целлюлозе. Эластификаторами, по Гофману, называются такие вещества, прибавка которых к веществам, не обладающим каучукоподобными свойствами, сообщает им эти свойства. Я считаю, что эластификаторы всегда действуют как вещества, вызывающие набухание. Однако, в случае набухания целлюлозы, в щелочи происходит еще и образование щелочной целлюлозы—аддитивного соединения MeOH или одного из его ионов с целлюлозой, что имеет место не при всяком набухании.

4. Необратимость процесса набухания целлюлозы в растворах едких щелочей; изменения, остающиеся в волокне после отмывки вещества, вызывающего набухание

а) Необратимость остающихся изменений. Вопрос о том, может ли быть мерсеризованная целлюлоза снова превращена в исходную целлюлозу, представляет значительный технический интерес. Если бы это было возможно, то, останавливаясь только на одной стороне этого вопроса, оказалось бы осуществимым получение искусственного шелка, обладающего прочностью в мокром состоянии.

К сожалению, все попытки превращения гидратированной целлюлозы в натуральную остались до настоящего времени без результата. Даже хуже! До настоящего времени не найдено никакого намека на метод, при помощи которого можно было бы произвести подобное превращение. Правда, можно уменьшить поглощение воды и других адсорбируемых веществ сильным нагреванием (см. также рис. 146), однако этот способ, применяемый и для других коллоидов, не является повидимому специфическим. Рентгенограмма не обнаруживает при этом обратного превращения. С другой стороны, не имеется никаких определенных данных за то, что подобное превращение является принципиально невозможным. Таким образом, вопрос

¹ Z. E. Ch. 32, стр. 269 (1926), см. особенно главы 3, 4, 5 и 6.

² На это обстоятельство указал и Герцог 10 июня 1926. См. также Katz, тетрадь 38.

³ В этом случае происходят изменения аморфных колец, описание см. Ch. Z. 51, стр. 53 (1927).

превращения „гидратцеллюлозы“ является открытым и побуждает к дальнейшим опытам в этой области.

Гюбнер¹ утверждает, что при кипячении гидратцеллюлозы в течение нескольких месяцев со спиртом или при нагревании со спиртом под давлением ему удалось осуществить этот переход. Однако опыты эти не были продолжены автором, мне же при повторении этих опытов не удалось получить подобных результатов: рентгенограмма не изменяется, и я думаю, что данные Гюбнера не соответствуют действительности.

б) Остающиеся утолщения отдельных волокон. К сожалению, я не нашел по этому вопросу никаких исследований для отдельных волокон с параллельно расположенными рядами мицелл.

в) Остающееся укорочение волокон. И по этому вопросу не имеется, насколько мне известно, никаких наблюдений над волокнами с параллельными рядами мицелл. На основании соображений, приведенных на стр. 473, исследования над такими волокнами имеют наибольшую научную ценность. Об опытах с хлопковыми волокнами см. уже упоминавшиеся детальные исследования английских ученых (стр. 477).

Для многих видов искусственного шелка, не обладающих спиральной структурой или обладающих ею в очень слабой степени, Вельтциен² наблюдал остающееся укорочение (после набухания в 4—8% едком натре). Это сокращение тем больше, чем выше концентрация щелочи, при чем наибольшее сокращение происходит при набухании в 7—7,5% NaOH, оно зависит также и от способа получения искусственного шелка. Определение укорочения является простым, но еще недостаточно исследованным методом характеристики способности искусственного шелка к набуханию.

Методика исследования Вельтциена очень проста. Волокно искусственного шелка слегка натягивается при помощи небольшого грузика в 400 мг, при чем оба конца волокна закрепляются при помощи резиновых колец на вертикальной стеклянной трубке, а грузик вешается на петлю. Натянутая нить вносится сначала в щелочь, затем промывается водой и сушится. Сокращение волокна определяется из сравнения с длиной исходного волокна, при чем определения длины производятся всегда в токе сухого воздуха.

Существенным является вопрос, получают ли эти остающиеся сокращения волокна при набухании в щелочи меньших концентраций. По вопросу о сокращении отдельного хлопкового волокна имеются интересные исследования Вилоуса, Барата и Паркера,³ по которым уже при минимальных концентрациях щелочи, лежащих значительно ниже предельных, после промывки остается некоторое укорочение волокна. Если этот факт подтвердится и на натуральных волокнах с параллельными рядами мицелл, то он явится важным материалом для обоснования теории этого явления, так как подобного рода сокращение не может быть вызвано молекулярным реактированием мицелл целлюлозы.

Аналогичное явление наблюдалось впрочем уже давно Гюбнером и Попе⁴ на хлопчатобумажной пряже; также и в этом случае происходит незначительное укорочение уже при минимальных концентрациях щелочи. Однако в данном случае имеет место более сложное явление в виду скрученности пряжи, скольжения отдельных волокон и т. д.

Причина остающегося укорочения волокна еще недостаточно ясна; оно является, повидимому, остатком сокращения, происходящего при набухании в крепкой щелочи, которое само, как уже было выяснено на стр. 477 является еще трудно объяснимым. Повидимому большое количество воды, проникающее между мицеллами и даже в мицеллы, облегчает перемещение мельчайших

¹ Hübner, Интернациональный конгресс прикладной химии. Лондон 1903; реферировано Schwalbe, стр. 167.

² Wellzien, Mittell. d. Textilforschungsanstalt, Крефельд, I, стр. 1.

³ Willows, Baratt и Parker, T. Inst. 12, стр. 229 (1922).

⁴ Hübner и Pope, J. Ind. 23, стр. 404 (1904).

частиц твердого вещества по отношению друг к другу; волокно в этом состоянии сокращается. При промывке это количество воды уменьшается, так как исчезает действие электролитов, способствующих набуханию. Здесь уже не происходит взаимного сдвига частиц, и система „застывает“ в том состоянии, в котором она находилась в момент сильного набухания. Возможно, однако, и другое объяснение: при отмывке едкого натра из щелочной целлюлозы получается обратно целлюлоза, при чем при этой топомхимической реакции сохраняется получившаяся в пластическом состоянии форма мицелл.

Необходимо еще отметить, что укорочение, повидимому, не наблюдается, если к едкому натру прибавить некоторые вещества, как напр. глицерин,¹ глюкозу² и т. д. Этот факт может иметь важное значение для теории этого явления. До сих пор недостаточно ясно действие этих веществ.³ Согласно предложенным объяснениям можно принять, что при прибавке этих веществ происходит уменьшение взаимного сдвига мельчайших частиц, обусловливаемое или отнятием воды от набухших веществ, или уменьшением „смазывающего“ действия воды.

Необходимо исследовать, можно ли применять эту точку зрения в качестве рабочей гипотезы, или же надо искать объяснение в чем-нибудь другом, напр., в связывании едкого натра.

г) Увеличение гигроскопичности волокна. Уже Мерсер указал, что мерсеризованное волокно обладает повышенной (на 4,5—5,5%) воздушной влажностью по сравнению с необработанным волокном. Ост и Вестгоф⁴ подтвердили это наблюдение. Так они нашли влажность воздушно-сухой мерсеризованной целлюлозы в 9,4—9,8%, не мерсеризованной 5,9%;

Концентр. NaOH в %	Влажн. возд.-сух. продукта в %
0	6,1
8	7,7
16	10,7
24	11,3
40	12,1

в обоих случаях воду можно было полностью удалить нагреванием до 120—135° в токе углекислоты (ср. стр. 437). Швальбе⁵ приводит детальные данные об увеличении степени набухания волокна в парах воды, в зависимости от концентрации щелочи, применяемой для мерсеризации.

Наибольшее увеличение влажности наблюдается таким образом при обработке щелочами предельной концентрации (8—16% для хлопка). До сушки разница в количестве поглощенной воды природным и мерсеризованным хлопком значительно больше (Ковард и Спенсер;⁶ рис. 146 и 156).

д) Увеличение крепости. По вопросу об увеличении при мерсеризации крепости отдельных волокон с параллельно расположенными рядами мицелл, насколько мне известно, не имеется никаких новых исследований. Это увеличение крепости по крайней мере отчасти объясняется увеличением поперечного сечения волокна. Для каждого тела разрывное усилие тем больше, чем больше его сечение. Необходимо, однако, добавочное исследование для выяснения правильности такого объяснения.

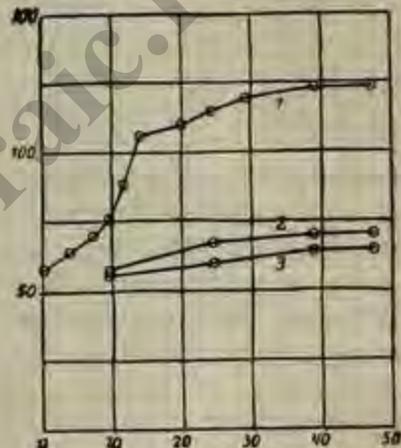


Рис. 146. Поглощение воды (после центрифугирования) хлопковым мерсеризованным волокном (по Коварду и Спенсеру).

На абсциссе даны концентрации NaOH в %, на ординате — количество воды в граммах, поглощенное 100 г хлопка. Одновременно изображено влияние сушки (кривая 1 — для невысушенного волокна; кривая 2 — для волокна, высушенного в течение 2-х часов, кривая 3 — для волокна, высушенного в течение 3-х часов).

¹ Герм. пат. 10 126 (1897).

² Z. Angw. 20, стр. 1825 (1907).

³ При применении этих веществ получается значительно меньший блеск волокна.

⁴ Ost и Westhoff, Ch. Z. 33, стр. 197 (1889).

⁵ Schwalbe, Z. Angw. 20, стр. 2172 (1907); 22, стр. 197 (1909).

⁶ l. c.

Увеличение крепости пряжи после мерсеризации в 30—40% NaOH достигает очень заметной величины: 25—40%.¹

е) Повышение способности к окрашиванию и адсорбции. Кнехт² произвел известные и не потерявшие и до сих пор значения исследования по вопросу о различной адсорбции хлопком субстантивных красителей. Он окрашивал взвешенные количества одного и того же образца хлопка одним и тем же красителем при различных концентрациях красильной ванны. В качестве красителя он применял бензопурпурин 4В; красящий раствор содержал 3% бензопурпурина, 5% соды и 10% соли; модуль ванны 1:20. Количество поглощенного красителя определялось обработкою хлористым титаном. Моток окрашенной пряжи слегка промывался водой, затем погружался в раствор разбавленной соляной кислоты и кипятился с избытком раствора хлористого титана определенной концентрации до полного разрушения красителя. Избыток хлористого титана оттитровывался обратно железными квасцами, применяя в качестве индикатора роданистый калий. Кнехт нашел, таким образом, показанное в таблице рядом количество поглощенного бензопурпурина 4В в зависимости от степени мерсеризации.

Концентр. щелочи в %	Колич. поглощенного красителя в %
0	1,77
4,7	1,77
9,5	1,88
12,3	2,39
15,4	2,57
19,3	2,95
21,2	3,02
24,5	3,15
28,0	3,27
31,8	3,38
35,3	3,50
38,7	3,60
52,9	3,66

Из этой таблицы вытекает, что плоской части адсорбционной кривой для NaOH (лежащей для хлопка при концентрациях NaOH в 16—33%) соответствует также сравнительно плоская часть адсорбционной кривой для бензопурпурина. Однако эта плоская часть кривой не является характерной. Воспринимающая способность усиливается лишь начиная с 5—9% NaOH. Сходные кривые получил Миллер,³ для поглощения хлопком геранина G и хризофенина; о применявшемся им методе исследования см. оригинальную работу. Усиленную адсорбцию красителей он нашел только выше некоторой сравнительно резко выраженной границы — при 8% NaOH. Существует ли и в данном случае плоская часть кривой, — этот вопрос еще недостаточно выяснен, во всяком случае она выражена не очень отчетливо.

Концентрации NaOH, вызывающие изменения рентгенограмм целлюлозы, соответствуют 7—9%; при этом, как мы уже отмечали на стр. 453, мицеллы целлюлозы реагируют с NaOH. Это совпадение является настолько характерным, что возникает мысль о наличии в данном случае причинной связи между этими явлениями. Однако связь эта еще не доказана.

Кнехт сделал также важные наблюдения и относительно влияния натяжения при мерсеризации (по этому вопросу см. также § ж). Натяжение ослабляет увеличение окрашиваемости бензопурпурином 4В:

Кол-во поглощенного геранина G и хризофенина в зависимости от концентрации мерсеризационных щелочей

Концентр. щелочи в %	Колич. поглощ. красителя в %	
	Геранин G	Хризофенин
0,9	1,0	1,0
1,0	1,0	1,0
3,0	1,0	1,0
7,0	1,0	1,0
9,0	1,5	1,25
11,0	2,0	1,75
12,0	2,25	2,0
15,0	2,75	2,25
25,0	4,0	3,50

¹ Ср. Hall, стр. 70.

² Knecht, Soc. Dy. 68 (1908); реф. у Gardner, стр. 84.

³ Miller, B. 42, стр. 3430 (1910).

	Поглощение красителя в %
Обыкновенный хлопок, не обработанный щелочью	1,55
Мерсеризованный при натяжении 28,3% NaOH	2,90
Мерсеризованный без натяжения 28,3% NaOH	3,39

Было также доказано, что обработка хлопка разбавленными (2%) щелочами, т. е. с концентрацией меньшей, чем предельные концентрации, не вызывает увеличения поглощения красителя, и это увеличение адсорбции красителя начинается только при обработке хлопка 8% NaOH, при чем начиная с 16% NaOH (т. е. с концентрации, соответствующей окончанию области предельных концентраций) получается характерная плоская часть адсорбционной кривой. Однако является желательным повторение этих опытов при одновременном рентгеноспектрографическом контроле этих образцов. В связи с этим приобретают особый интерес и данные Фивега¹ (см. нижестоящую таблицу).

В кривой адсорбции красителя не имеется однако второго подъема после окончания плоской части кривой.

Существенным указанием для теории этого явления служит тот факт, что увеличение поглощения адсорбируемых веществ начинается непосредственно при предельных концентрациях едкого натра и что после достижения точки перегиба на кривой Фивега появляется ее плоская часть.

Поглощение NaOH (из 2% раствора) ватой, предварительно обработанной NaOH

Вата, не подвергнутая предварит. обработке, поглощает NaOH в %	Предварит. обработанная щелочью в %	Поглощено NaOH в %
1,0	4	1,0
	8	1,4
	12	1,8
	16	2,8
	20	2,8
	24	2,8
	28	2,9
	32	2,9
	50	2,9

Необходимо упомянуть, что мерсеризованная целлюлоза адсорбирует также танин, иод (ср. стр. 496) и многие другие растворенные вещества сильнее, чем не мерсеризованная целлюлоза. Однако вопрос, почему в одних случаях получается сильнее окрашивание² с иодом, а в других не получается, — остается еще невыясненным.

Впрочем объяснение увеличенного поглощения мерсеризованной целлюлозой воды и растворенных веществ является старым спорным вопросом, и всегда являлось затруднительным привести какой-либо решающий аргумент. Предполагали возможность химического изменения целлюлозы (эту точку зрения высказал еще Мерсер) или увеличение внутренней поверхности (Швальбе).³

Исходя из новейших исследований, можно попытаться сопоставить первое из вышесказанных предположений с измененной рентгенограммой мерсеризованной целлюлозы. Возможно, что эта целлюлоза, регенерированная повидимому из ионов (см. стр. 470), обладает большей ориентирующей и притягивающей силой по отношению к диполям воды и к отдельным ионам (напр., в результате ионного пространственного распределения массы в элементарном теле). В связи с этим интересно вспомнить гипотезу Гесса,⁴ по которой мерсеризованная целлюлоза обладает ионной, а не мерсеризованная — молекулярной решеткой. Ионная решетка может, естественно, оказывать более сильное влияние на электрические диполи (молекулы) воды. Различие между ионной и молекулярной решетками зависит не от резкой разницы в химическом строении, оно может обуславливаться более тонкой изомерией, в роде той, какую принимает Ганч для псевдо- и ациформ различных кислот. Во всяком случае, не легко себе представить, каким образом молекула $C_6H_{10}O_5$ может образовывать ионную решетку. Если предполагать эту решетку образованной одним из ионов (напр. OH целлюлозы), то необходимо обратить внимание на эту точку зрения, которую придется, может быть, формулировать несколько иначе.

¹ В. 40, стр. 3879 (1907).

² См. напр. Gardner, l. c., стр. 90—91.

³ Z. Angw. 20, стр. 2166 (1907).

⁴ Hess, Z. El. Ch. 31, стр. 319 (1925).

Увеличение внутренней поверхности (Ш в а л ь б е) является, по нашим современным воззрениям, результатом наличия предварительного сильного набухания (вызванного действием одноименных электрических зарядов мицелл при набухании), при чем происходящее при этом расширение только частично исчезает после отмычки вещества, вызвавшего набухание. То, что это расширение является частично необратимым процессом, объясняется тем, что вода действует одновременно и как „смазывающее вещество“, обуславливающее подвижность мицелл, и при уменьшении количества воды возможность возвращения мицеллы в первоначальное положение значительно уменьшается. В результате получается некоторое разрывление комплекса мицелл и связанное с этим, в виду тесного расположения мицелл по отношению друг к другу, увеличение свободной поверхности. Возможно, что при этом влияет и растворение части вещества.¹ Однако до настоящего времени вопрос это не выяснен.

Суммируя, можно во всяком случае сказать, что изменения, происходящие при мерсеризации, являются результатом необратимости процессов набухания, что имеет место и в случае многих других набухающих веществ; но в данном случае процесс этот приводит к „облагораживанию“ продукта. Эта точка зрения (К а ц)² во всяком случае подтверждается многими фактами. За нее говорят и те интересные, но привлекающие к себе слишком мало внимания факты, на которые я уже указывал раньше,³ что также и у других волокнистых веществ, как, напр., у шерсти и шелка, происходят изменения, вполне сходные с теми, какие наблюдаются при мерсеризации целлюлозных волокон. Шерсть после набухания в растворах щелочей и шелк после набухания в растворах кислот соответствующих концентраций, также приобретают повышенную крепость элементарных волокон и сильнее адсорбируют красители.⁴

Х л о п о к	Поглощ. хлопком	
	иода %	воды %
Отбеленный, без предвар. обработки	0,29	5,88
Отбеленный, мерсеризованный под натяжением	0,36	7,45
Отбеленный, мерсериз. без натяж.	0,42	8,36
Небеленый, мерсериз.	0,30	6,12
Небеленый, мерсериз. под натяж.	0,42	7,65
Небеленый, мерсериз. без натяж.	0,46	8,53

ж) Влияние натяжения при мерсеризации. Мы уже указывали в параграфе е, при описании опытов Кнехта (см. стр. 494), что натяжение при мерсеризации уменьшает поглощение бензопурпурина 4В. Аналогичные факты имеют место и при поглощении других красителей. Так Гюбнер⁵ приводит в таблице рядом данные для поглощения иода (из раствора в иодистом калии) и водяного пара мерсеризованным хлопком.

Если вспомнить, что при мерсеризации под натяжением уменьшаются и рентгенографические изменения, возникающие при набухании в растворах едкого натра (см. стр. 458 и рис. 147, 151), то, повидимому, можно вывести заключение, что натяжение уменьшает набухание (следует обратить внимание на то, что волокна сокращаются при набухании). Чем сильнее было набухание, тем в большей степени имеют место и необратимые, остающиеся изменения.

з) Недостаточная обратимость рентгеновского спектра. Являются ли природная и гидратизированная целлюлоза химически различными? При замачивании в растворе NaOH ниже предельных концентраций набухание является, как уже было сравнительно подробно описано раньше (см. стр. 446), обратимым. Рентгенограмма промытой целлюлозы совершенно такая же, как рентгенограмма исходного волокна. Однако, при обработке целлюлозы щелочами больших концентраций, рентгенограмма обнаруживает существенные изменения.

¹ Hess, Messmer и Ljubitsch, A. 444, стр. 296 (1925); см. также d'Ans и Jäger, l. c.

² Die Quellung I, в Ergebn. der exakten Naturw. 3, стр. 346 и 371 (1924); они рассматривались как результат предварительного набухания.

³ Ergebn. der exakten Naturw. 3, стр. 346, прим 3 (1924).

⁴ Stirm, Chemische Technologie der Gespinnstfasern, 1913, стр. 157 и 222.

⁵ Hübnert, J. Ind. 27, стр. 105 (1908).

Как раз на местах экваториальных полос рентгенограммы щелочной целлюлозы находятся новые экваториальные интерференционные линии в рентгенограмме промытой целлюлозы. При сушке такой промытой целлюлозы рентгенограмма ее не изменяется. При мерсеризации волокон щелочью достаточной концентрации, новые полосы обладают такой же интенсивностью, как и полосы (020); они носят название (см. стр. 455) мерсеризационных полос и были впервые открыты Поляни. Они находятся приблизительно на местах слабых интерференционных полос (200) рентгенограммы обычной целлюлозы; после сильного набухания в концентрированных растворах солей они часто исчезают (см. рис. 148). При интенсивной обработке исчезают также и обе внутренние интерференционные полосы на экваторе, и вместо них появляется новый интерференционный пункт на экваторе, лежащий ближе к середине (см. рис. 149, 150 и 151).¹

Аналогичные изменения наблюдаются и у целлюлозы, подвергнутой набуханию в достаточно концентрированной азотной кислоте² или в медноаммиачных растворах³ и затем промытой.

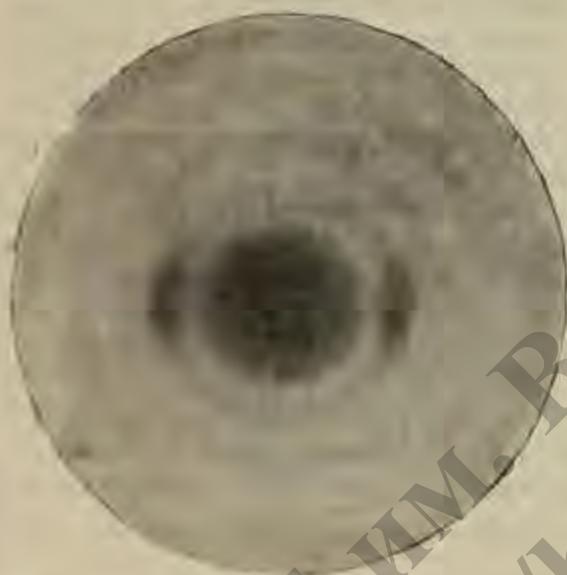


Рис. 147. Рентгенограмма параллельных волокон рами, мерсеризованных продолжительное время. Имеются две экваториальные интерференционные полосы одинаковой интенсивности (в виду толщины пучка волокон эти полосы являются расплывшимися). Волокно мерсеризовано без натяжения. Направление волокон вертикальное. Собственные снимки.



Рис. 148. Рентгенограмма параллельных волокон рами, подвергшихся набуханию в растворе $ZnCl_2$ (уд. вес 1,8) при температуре кипения и промытых затем слабым раствором соляной кислоты и водой. Эта рентгенограмма мало отличается от рентгенограммы необработанного рами. Направление волокон вертикальное. Собственные снимки.

Все наблюдения о наличии мерсеризационных полос и интенсивности должны производиться с монохроматическими рентгеновскими лучами. Так как эту лучи наряду с K_α - содержат и K_β - лучи, то последние должны быть устранены путем тщательного фильтрования (для медных лучей фильтрование производится через никелевую фольгу толщиной 10—20 μ), так как иначе интерференция K_β - лучей в плоскости (020) совершенно совпадает с мерсеризационными полосами, получающимися в результате действия K_α . Поэтому подобное фильтрование лучей является необходимым в тех случаях, когда хотят получить надежные результаты относительно мерсеризационных полос.

¹ Herzog, 12, стр. 957 (1924).

² Katz и Hess, Ph. Ch. 122, стр. 126 (1926).

³ Katz и Mark, Ph. Ch. 115, стр. 385 (1925); Z. El. Ch. 31, стр. 105 (1925).

При очень энергичном действии щелочи интерференционные точки, расположенные по периферии, становятся все менее интенсивными,¹ кроме того и полосы (020) также все больше и больше ослабевают, так что новые полосы становятся значительно более интенсивными, чем полосы (020).² В пределах переходной области интенсивность мерсеризационных полос, при времени воздействия от одного часа до нескольких дней, тем больше, чем сильнее были выражены полосы щелочной целлюлозы в рентгенограмме набухшей целлюлозы. Если, напр., при набухании рами в 13% NaOH рентгенограмма целлюлозы исчезает, то после действия щелочи в течение нескольких часов новые полосы обладают такой же интенсивностью, как и полосы (020); на рентгенограмме волокна рами, набухшего в 11% растворе NaOH, обе полосы обладают одинаковой интенсивностью, на рентгенограмме промытого волокна мерсеризационные полосы обладают вдвое меньшей интенсивностью по сравнению с полосами (020) и т. д.

■ Мерсеризационные полосы тем интенсивней, чем интенсивней были полосы щелочной целлюлозы, но они значительно слабее этих последних [выра-



Рис. 149.

Рис. 150.

Рис. 149. Схема расположения интерференционных пунктов в рентгенограмме природной целлюлозы. Направление волокна вертикальное (по Герцогу).

Рис. 150. Схема расположения экваториальных интерференционных пунктов в рентгенограмме мерсеризованной целлюлозы (по Герцогу). Следует обратить внимание на иное расположение внутренних экваториальных интерференций.

жено в частях интенсивности полосы (020)].³ Если принять, что мерсеризационные полосы являются остатками полос щелочной целлюлозы, то можно было бы сказать, что, чем интенсивней полосы щелочной целлюлозы и чем дольше они сохранялись, тем больше должны быть их остатки. Также и при набухании в азотной кислоте мерсеризационные полосы в переходной области являются тем более интенсивными, чем концентрированной была кислота.⁴ Все эти положения относятся к состоянию равновесия или временного равновесия. При непродолжительном воздействии щелочей или кислот на толстый пучок волокон, новые полосы могут быть еще более слабыми, чем в конечном состоянии.

¹ Хорошо видно только несколько интерференционных пунктов (см. стр. 499); при мерсеризации при низкой температуре подобная рентгенограмма появляется значительно быстрее (см. Katz и Mark, Ph. Ch. 115, стр. 399 (1925)).

² Katz и Mark, Ph. Ch. 115, стр. 385 (1925); Herzog, J. Phys. Ch. 30, стр. 404 (1926).

³ Katz. Неопубликованные опыты.

⁴ Katz и Hess, Ph. Ch. 122, стр. 26 (1926).

Между рентгенограммами щелочной целлюлозы и промытой целлюлозы существует еще и другая связь. Мы уже видели (стр. 497), что на рентгенограмме этих соединений обе новых экваториальных полосы лежат тем ближе друг к другу, чем концентрированной была щелочь.¹ То же самое можно сказать применительно к мерсеризационным полосам и к полосам (020). При определении расстояния обеих полос (020) друг от друга² на рентгенограмме хлопка, подвергнутого 24-часовому набуханию, были получены следующие данные (см. табл. ниже).³

Совершенно аналогичное увеличение решетки наблюдается и при набухании в азотной кислоте⁴ и в медноаммиачном растворе;⁵ это увеличение, вычисленное из наблюдений над экваториальными интерференционными полосами (020), составляет тоже 3—5%. Эти изменения величины решетки в промытой после набухания целлюлозе были обнаружены одновременно и независимо друг от друга Герцогом и Марком, а также мною. Рентгенограмма искусственного шелка (вискозного и медноаммиачного) показывает увеличение решетки, измеренное на этих экваториальных полосах, до 5%.

Наконец, было замечено, что рентгенограмма промытой спиртом и затем высушенной „щелочной целлюлозы“⁶ показывает в месте экваториальных полос (020) и мерсеризационных полос непрерывное почернение, которое имеет максимум в месте, соответствующем мерсеризационным полосам. Это обстоятельство может повести к предположению, что система сетчатых плоскостей, обуславливающих образование мерсеризационных полос, получается из сетчатых плоскостей (020) в результате псевдоморфного изменения и что эти изменения решетки не доходят до конца, так что имеются расстояния между сетчатыми плоскостями, лежащие между старыми и новыми значениями.⁷



Рис. 151. Рентгенограмма пучка волокон рами, мерсеризованного под натяжением в течение короткого времени в 15% NaOH. Произошло „удвоение“ экваториальных полос. Направление волокна вертикальное. Собственный снимок.

Концентр. NaOH	Расстояние между обеими полосами в м.м
Неизменный хлопок	31,95
После набух. в 17,6% NaOH	31,57
„ „ 27,0 „	30,65
„ „ 30,0 „	30,65
„ „ 36,0 „	30,62

¹ В области плоской части адсорбционной кривой.
² Определения проводились всегда при одном и том же расстоянии между препаратом и пластинкой.
³ Katz и Vieweg, Z. El. Ch. 31, стр. 157 (1925); ср. Herzog, 14, стр. 957 (1924).
⁴ Katz и Hess, Ph. Ch. 122, стр. 26 (1926).
⁵ Katz и Mark, Ph. Ch. 115, стр. 385 (1925).
⁶ Получено по Гладстону путем промывки минимальным количеством 96% спирта (см. рис. 136).
⁷ Katz, Ph. Ch. 124, стр. 352 (1927).



Рис. 152. Рентгенограмма пучка параллельных волокон рами, подвергнутых мерсеризации в течение продолжительного времени в 27% NaOH. Рентгенограмма показывает уменьшение параллельности кристаллитов в волокне (точки расплылись в круги). Направление волокна вертикальное. Собственный снимок.

равномерной, что рефлектирует только одна сетчатая плоскость; при удалении же вещества, вызвавшего набухание, остается значительная дезориентация,

Необходимо еще упомянуть, что в результате продолжительного или энергичного набухания в щелочах параллельное расположение кристаллитов в волокне значительно нарушается; замечательно, что подобное нарушение параллельности не наблюдается при набухании в азотной кислоте. При мерсеризации под натяжением параллельность кристаллитов в значительной степени сохраняется (см. рис. 153 и 154).

Не легко объяснить эти явления. Однако возможно¹ все эти явления в рентгенограммах, за исключением одного,² рассмотреть, исходя из уже упоминавшейся теории, именно, что они обуславливаются необратимостью процесса набухания, т. е. что при набухании происходят изменения, которые исчезают в тем меньшей степени, чем длительней и интенсивней было воздействие щелочи. При превращении целлюлозы в щелочную целлюлозу кристаллическая решетка становится настолько не-

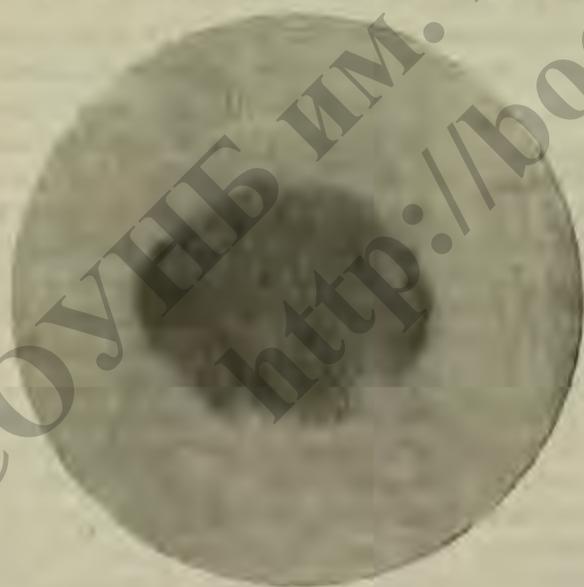


Рис. 153

Рис. 153. Рами, мерсеризованное под натяжением в 15% NaOH и промытое. Рентгенограмма снята при применении Ni-фильтров. Точки отчасти расплываются в круги, однако не очень сильно. Направление волокна вертикальное (Кац и Марк).



Рис. 154.

Рис. 154. То же волокно рами, мерсеризованное без натяжения в NaOH той же концентрации, что и на рис. 153; все расплылось в круги. Направление волокна вертикальное (Кац и Марк).

¹ Katz, Die Quellung I, в *Ergebn. der exakt. Naturw.* 3, 371 (1924).

² Появление новых интерференционных пунктов на экваторе, связанное с исчезновением существовавшего ранее двойного интерференционного пункта на экваторе (см. стр. 498). Герцог приписывает появление этого пункта второму веществу (см. стр. 413).

однако только в том случае, если набухание шло продолжительное время или проводилось при низкой температуре; этот процесс можно объяснить также¹ резко выраженным явлением рентгенастеризма, которое имеет место только в целлюлозе, подвергнутой длительной мерсеризации; кроме того, при набухании в щелочи, в рентгенограмме появляются две новые полосы (или же они становятся более интенсивными), после промывки эти полосы остаются. При известных условиях решетка расширяется, при промывке увеличенные размеры решетки остаются.

До настоящего времени все еще не выяснен вопрос о том, являются ли вновь наблюдаемые периоды идентичности остатками решетки исходной целлюлозы или же их надо рассматривать как периоды идентичности, свойственные новой решетке, которая при этом образуется. На этот вопрос все еще нельзя достаточно точно ответить, но повидимому при набухании волокна образуется новая решетка. Также все еще не вполне точно выяснен вопрос о том, каким образом расположены мерсеризационные полосы в рентгенограмме мерсеризованной целлюлозы.

Необходимо указать также на важные исследования Аминова о рентгенастеризме. Аминов² нашел, что можно различать два случая, при которых нарушается правильность кристаллической решетки: в случае прессования кристалла и в случае псевдоморфных образований. При этом остается или один только период идентичности, или не остается вообще ни одного. Часто проявление такой дезориентации останавливается на первой ступени и не идет дальше. Войков³ нашел, что после разложения силиката гиллеспита соляной кислотой сохраняется только один период идентичности; эти данные совпадают с общими выводами Аминова. В 1925 году я нашел, что в природном каучуке⁴ имеется кристаллическая решетка, которая в том случае, когда каучук не растянут, является слишком неравномерной для того, чтобы давать интерференционные полосы, но при натяжении каучука молекулы располагаются с определенной закономерностью во всех трех измерениях. У синтетического W-метилкаучука, находящегося под натяжением, наблюдается только один период идентичности, расположенный перпендикулярно к направлению натяжения, так что получается рентгенограмма, аналогичная рентгенограмме алкалицеллюлозы.⁵ Повидимому в этом случае мы имеем дело с обратным явлением, чем для алкалицеллюлозы: если решетка не может быть ориентирована полностью во всех трех измерениях, то вначале появляется только один период идентичности. Сравнивая эти явления, можно найти объяснения рентгенограммы алкалицеллюлозы. При химическом изменении набухшей алкалицеллюлозы появляется вышеупомянутая промежуточная ступень, для которой характерен только один период идентичности. Такая набухшая целлюлоза обладает почти такой же растяжимостью, как каучук. При сильном натяжении в процессе мерсеризации эти изменения могут быть повидимому полностью сохранены, благодаря чему аналогия с каучуком становится еще более отчетливой.

Отсутствие закономерных периодов идентичности наблюдается также у некоторых мягких кристаллов, как, напр., у кристаллов калия, у некоторых белковых кристаллов, выделяющихся в сильно набухом состоянии из маточного раствора, у некоторых кристаллов, нагретых почти до точки плавления, и т. д. Ориентированное выделение регенерированной целлюлозы, а также

¹ В других случаях, когда рентгенастеризм заметен значительно меньше, он может быть выявлен только в полихроматическом рентгеновском свете на диаграмме Лауэ, которая значительно более чувствительна к наличию дезориентации решетки, в то время как диаграмма, снятая в монохроматическом свете, является неизменной; в данном же случае дезориентация так велика, что нарушена правильность диаграммы и в монохроматических рентгеновских лучах.

² Aminoff, On X-Ray Asterism, Abt. der Geolog. Gessellsch. zu Stockholm, 1921.

³ Wusckoff, The structure of crystals, Chem. Catalog Co., New York, 1924, стр. 382. По наблюдениям Wusckoff совместно с Schaller и Larsen.

⁴ Katz, N. 13, стр. 411 (1925); *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 4, стр. 171 (1925).

⁵ Katz и P. van Campen, *Chemiker-Zeitung* 51, стр. 53 (1927).

наличие обеих экваториальных полос в рентгенограмме показывает, что алкалицеллюлоза не является аморфной (хотя согласно моим данным явление оптической анизотропии наблюдается при этом только в незначительной степени).

До настоящего времени все еще не имеется вполне определенных рентгенографических данных, указывающих на то, что при мерсеризации происходит химическое изменение целлюлозы.

То, что при процессе мерсеризации не происходит значительных химических изменений, вытекает из опытов Герцога и Ласки, которые изучали спектры поглощения инфракрасных лучей природной и мерсеризованной целлюлозой. Исследование это является ценным дополнением к рентгенографическим данным. Особенный интерес представляет область спектра с длиной волны в 1—20 μ . В этой области каждая химическая группа, как, напр., метильная, гидроксильная, метиленовая и т. д., имеет свою характерную полосу поглощения, так что структурные формулы могут контролироваться спектрами поглощения инфракрасных лучей. Ласки¹ показала, что спектры поглощения для лучей с длиной волны в 1—9 μ природной и мерсеризованной целлюлозы совпадают, также совпадает и интенсивность полос поглощения. Это обстоятельство делает вероятным предположение о том, что и динамическое взаимодействие групп в молекуле в обоих случаях значительно не отличается. Если и это предположение является правильным, то должны совпадать и спектры поглощения для лучей с длиной волны в 100—400 μ , но насколько это соответствует действительности, до настоящего времени экспериментально не проверено. На рис. 155 приведены спектры поглощения для лучей с длиной волны в 1—10 μ .²

Можно сделать также и другое предположение, заключающееся в том, что целлюлоза при действии щелочи переходит в другую химически отличную модификацию и эта измененная целлюлоза в отличие от природной целлюлозы обладает способностью к реакциям присоединения.³ Это предположение было выдвинуто Герцогом и Янке,⁴ а также Кацом и Марком.⁵ В настоящее время более достоверной является другая гипотеза, так как совпадение в положении интерференционных полос алкалицеллюлозы и мерсеризованной целлюлозы может быть объяснено лишь с трудом при помощи этой гипотезы, в то время как другая гипотеза делает эти факты понятными. Во всяком случае необходимо принять, что решетка целлюлозы при ее превращении в алкалицеллюлозу значительно дезориентируется и эта дезориентация в результате длительного и интенсивного набухания остается и в решетке регенерированной целлюлозы.

Необходимо отметить также данные Герцога⁶ о том, что мерсеризованная целлюлоза после нитрации и денитрации сохраняет рентгенограмму мерсеризованной целлюлозы, в то время как немерсеризованная целлюлоза после этих изменений сохраняет рентгенограмму природной целлюлозы. Нитрование проводилось нитрующей смесью, содержащей 18,7% HNO_3 , 71,7% H_2SO_4 и 9,6% H_2O при температуре 0°. В результате получалась нитроцеллюлоза с содержанием азота 12,6%, т. е. представляющая смесь ди- и тринитроцеллюлозы. После растворения этого продукта в амилацетате (концентрации нитроцеллюлозы около 1,5%) и испарения растворителя (после денитрации желтым раствором сернистого аммония) разница в рентгенограммах сохраняется. Это данные могут быть приведены в качестве доказательства

¹ Для исследования применялись целлюлозные пленки, на рентгенограммах которых имелись мерсеризационные полосы, а также и такие пленки, на рентгенограммах которых эти полосы отсутствовали. О приготовлении подобных пленок см. стр. 504.

² Herzog и Laski, Ph. Ch. 121, стр. 136 (1926).

³ Ср. точку зрения Hess'a (стр. 495).

⁴ Herzog и Jancke, Z. Angw. т. 34, стр. 392, прим. 20 (1924).

⁵ Katz и Mark, Ph. Ch. 115, стр. 401 (1925).

⁶ Ср. Herzog, J. Physic. Ch. 30, стр. 404 (1926) и Herzog и Laski, т. с., стр. 130. В последней работе приведен вышеописанный метод денитрации целлюлозных пленок.

наличия химического различия между мерсеризованной и натуральной целлюлозой. Однако этот вывод не является вполне бесспорным, т. к. возможно (см. стр. 424), что „растворенная“ нитроцеллюлоза диспергируется только до мицелл; если же мицеллы при процессе растворения не разрушаются, то эта разница может быть объяснена разницей структуры мицелл.

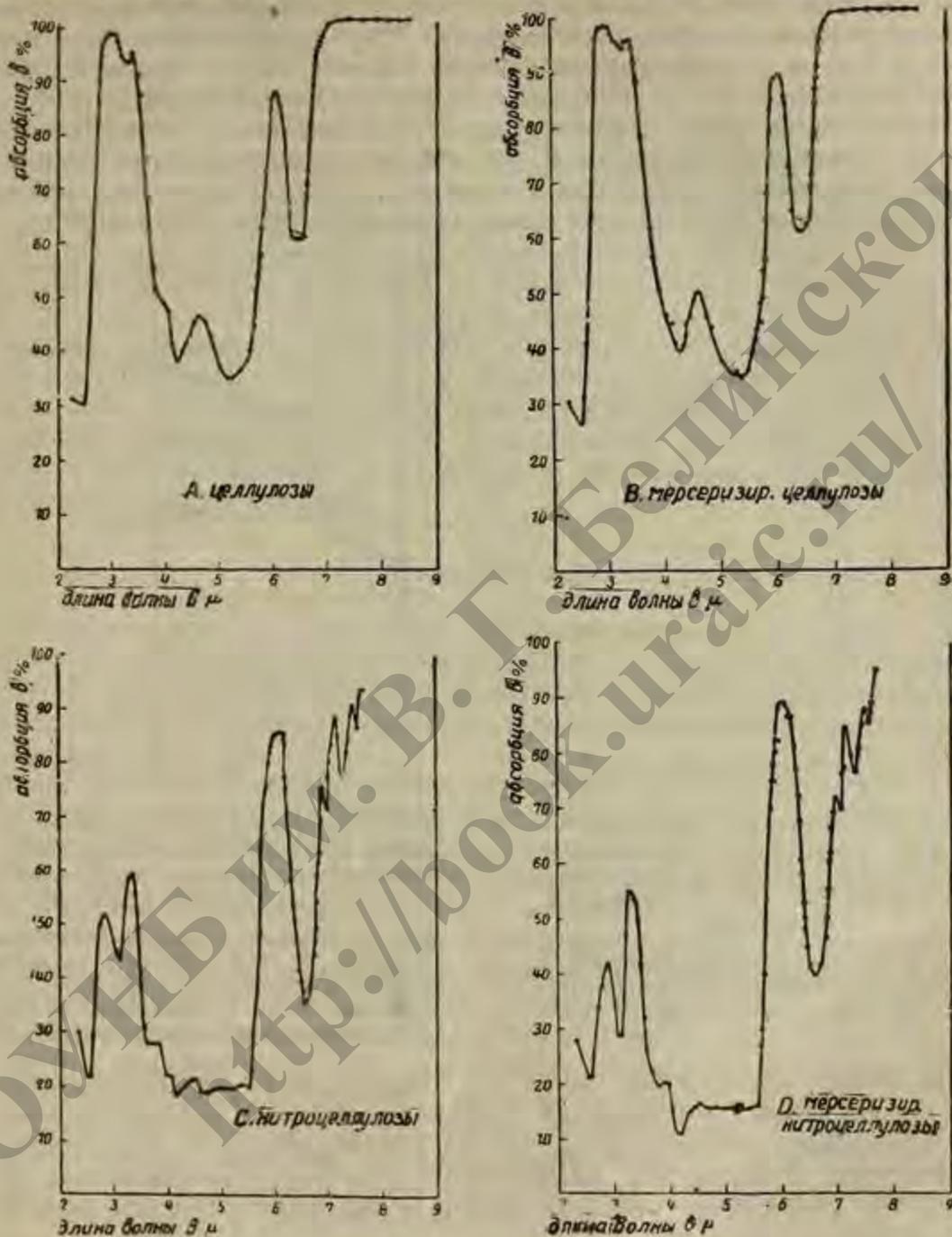


Рис. 155. Кривые поглощения инфракрасных лучей фильмами из целлюлозы и из мерсеризованной целлюлозы, а также из нитроцеллюлозы, полученной из целлюлозы и из мерсеризованной целлюлозы (по опытам Л а с к и).

Труднее объяснить расширение решетки мерсеризованной целлюлозы в концентрированных растворах щелочей. Более детальные исследования показали, что это расширение решетки после достижения точки перегиба происходит сначала быстро, а затем в области плоской части адсорбционной кривой все медленнее. Что происходит при концентрациях, соответствующих этой части кривой?

Как мы уже видели, при концентрациях, соответствующих точке перегиба, происходит максимальное поглощение воды. При концентрациях, соответ-

ствующих плоской части кривой, поглощение воды постепенно уменьшается, хотя количество адсорбированного едкого натра при этих концентрациях даже несколько увеличивается. Во втором разделе этой главы (стр. 466) мы видели, что сильное набухание обуславливается избирательной адсорбцией одного из ионов, поэтому возможно, что при концентрациях щелочи, соответствующих точке перегиба, один из ионов преимущественно связывается с образованием аддитивного соединения. Этим ионом может быть или отрицательный OH^- -ион, или положительный Na^+ -ион. Более вероятно, что избирательно связывается OH^- -ион, т. к. при электроосмосе очень разбавленных растворов щелочи через целлюлозные пленки целлюлоза заряжается отрицательно и, кроме того, характерно, что в точке перегиба расстояние между обеими полосами в рентгенограмме алкалицеллюлозы одно и то же при применении растворов трех разных едких щелочей NaOH , KOH и LiOH .¹

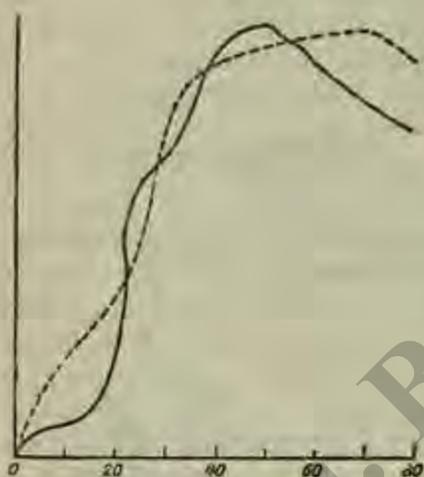


Рис. 156. Параллелизм различных изменений хлопка при мерсеризации по (Гюбнеру и Попе). — — — поглощение красителя; — — — оставшееся сокращение.

По оси абсцисс отложена концентрация мерсеризационной щелочи (в градусах Тведделя).

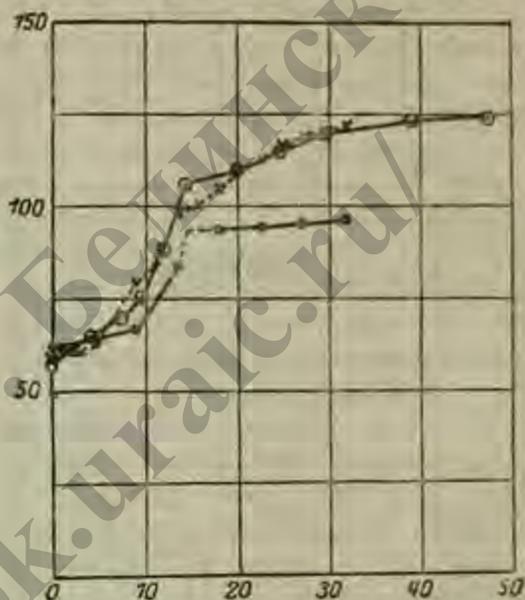


Рис. 157. Параллелизм различных изменений хлопка при мерсеризации (по определениям Коварда и Спенсера, Кнехта и Хиггинса).

На оси абсцисс отложена концентрация щелочи, на оси ординат — поглощение воды и красителя; \odot вода, поглощаемая при набухании, \times количество поглощенного красителя, \bullet гигроскопическая влага.

Уменьшение поглощения воды в плоской части адсорбционной кривой может объясняться уменьшением заряда мицелл, в результате усиливающейся адсорбции второго иона. Очень характерно, что как раз при этих концентрациях происходит расширение решетки. Возникает вопрос, не является ли увеличение решетки результатом молекулярного реагирования второго иона.

Во всяком случае и для расширения решетки является правильным предположение, что изменения, появляющиеся при мерсеризации, обуславливаются необратимостью процесса набухания.

и) О параллелизме различных характерных явлений, наблюдающихся при процессе мерсеризации. Еще Гюбнер и Попе² исследовали вопрос о том, совпадают ли кривые, характеризующие различные изменения, возникающие при процессе мерсеризации в зависимости от концентрации щелочи. Они констатировали приблизительно совпадаю-

¹ Очень характерно, что эти три различных соединения имеют одну и ту же рентгенограмму другое объяснение этого явления см. Ph. Ch. 115, стр. 365 (1925).

² Hübner и Pope, Ind. Eng. 23, стр. 404 (1904).

щий характер кривых, но не обнаружили полного совпадения (ср. рис. 156 и 157). Очень вероятно, что максимальное укорочение волокна происходит при более низких концентрациях щелочи (для рами при 10%), чем те концентрации, при которых получается точка перегиба и происходит максимальное набухание (для рами 12%). Эта концентрация хорошо совпадает с той концентрацией, при которой появляется рентгенограмма алкалицеллюлозы.¹

Однако даже в самом лучшем случае нельзя ожидать полного совпадения различных признаков, характеризующих процесс мерсеризации, так как, с одной стороны, все измерения являются недостаточно точными и, с другой стороны, картина затемняется различными усложняющими обстоятельствами (напр., спиралевидным расположением мицелл в хлопковом волокне, на что обратили внимание Гюбнер и Попе). В настоящее время на основании имеющегося материала нельзя еще достаточно точно установить, как далеко идет параллелизм между отдельными изменениями при процессе мерсеризации. До определенной концентрации щелочи эти изменения не наблюдаются или проявляются в очень слабой степени; после точки перегиба кривые делаются плоскими, затем изменяются в зависимости от концентрации щелочи. Определение переходных концентраций и здесь будет иметь существенное значение для выяснения ряда вопросов. Очень желательно было бы исследовать вопрос о наличии параллелизма различных изменений, протекающих в процессе мерсеризации, на одном и том же волокнистом материале, так как имеющиеся экспериментальные данные весьма скудны.

Заключение

Приведенные данные о процессе набухания целлюлозы в водных растворах сильно ионизированных веществ содержат, к сожалению, ряд неясностей. Это зависит от того, что все еще недостает большого количества важных экспериментальных данных, а также и от того, что проблема эта все еще не продумана до конца.

Поэтому я пытался проработать эту проблему несколько глубже, поставить ее более выпукло, выставить ряд новых вопросов и привести также обзор всего имеющегося, хотя все еще не вполне бесспорного, фактического материала. Хотя материал этот не достаточно полон, но все же он должен указать, в каком направлении надо идти дальше.

Описанные опыты должны быть повторены с применением новой более совершенной методики. Необходимо продумать опыты, которые могли бы окончательно решить вопрос о выборе между различными гипотезами, пока все еще являющиеся одинаково вероятными. Необходимо будет повторить исследования, проведенные при набухании целлюлозы в растворах едких щелочей, также и над набуханием целлюлозы в азотной кислоте, медноаммиачном растворе и в растворах солей. Исследования процесса набухания в растворах едких щелочей, которые были впервые сопоставлены здесь в логической связи, являются примером того, как надо изучать процессы набухания целлюлозы и в других случаях.

Необходимо остерегаться упрощенного рассмотрения этой сложной проблемы! Набухание в концентрированных водных растворах ионизированных веществ является очень запутанным и сложным процессом. Необоснованное упрощение может привести к недостаточному учету побочных процессов и неправильно объяснить основные явления. С другой стороны, необходимо также остерегаться и излишней переоценки побочных процессов, чтобы не усложнять явления более того, чем это имеет место в действительности.

¹ См. также Herzog, N. 14, стр. 957 (1924). Если волокна рами обрабатывать при 0° в течение 3 час. 10%-ным раствором едкого натра, то мерсеризационные полосы не появляются, но происходит сильное укорочение волокна.

ОТНОШЕНИЕ ХЛОПКА И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НЕГО ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН К КРАСИТЕЛЯМ

Р. ХАЛЛЕР, ГРОССЕНХАЙН

Природное хлопковое волокно, как бывшая живая растительная клетка, состоит преимущественно из целлюлозы. Во внутреннем пустом пространстве, простирающемся по всей длине волокна, имеются на стенках его более или менее толстые отложения остатков высушенной клеточной протоплазмы.¹ Кроме того, необходимо отметить, что при действии определенных реагентов, в особенности медноаммиачного раствора, наружный клеточный слой ведет себя иначе, чем основная масса клеточной мембраны.² При действии медноаммиачного раствора можно наблюдать под микроскопом вначале интенсивное змеевидное движение отдельных волокон; в отдельных местах образуются вздутия, число которых быстро увеличивается, и волокна принимают вид жемчужной нити. Одновременно разрывается и внешний слой волокна — кутикула, которая частью собирается в складки между бочкообразными вздутиями, а частью отрывается клочьями. При длительном воздействии этого реагента происходит полное растворение клеточной мембраны, а кутикула остается нерастворенной.

Различное отношение кутикулы и клеточной мембраны к реагентам обнаруживается также и другим путем. При действии $J_2 + H_2SO_4$ клеточная мембрана окрашивается в индигово-синий цвет, а кутикула — в коричневый.³ Это различие между кутикулой и клеточной мембраной при обработке вышеназванными реагентами ни в коем случае не основывается на различном химическом составе обеих клеточных компонент, а объясняется, по всей вероятности, нахождением в наружном слое клеточной мембраны некоторых защитных веществ.⁴

К этим защитным веществам, образование которых без сомнения обуславливается биологическими процессами живой клетки и назначением которых является предохранение клетки от чрезмерной потери воды, принадлежат пектиновые вещества, вещества близко примыкающие по составу к пробковым веществам и особенно некоторые трудно омыляемые воскообразные вещества и жиры, находящиеся в волокне наряду с естественными пигментами.⁵ Эти вещества, повидимому адсорбционно связанные с кутикулой, не только обуславливают отличие этого внешнего слоя волокна от всей остальной массы клеточной мембраны, но их присутствие неблагоприятно влияет на ход технических процессов, в особенности на крашение волокна. Поэтому необходимо, хотя бы с точки зрения одного из наиболее ценных свойств хлопка — способности окрашиваться, удалить все эти вещества, препятствующие равномерному окрашиванию волокна. С этой целью суровый хлопок подвергается отбелке. Операция отбелки при правильном проведении вызывает только облагораживание волокна, которое имеет целью сохранение ценных свойств целлюлозы и удаление нецеллюлозных примесей. Поэтому этим опе-

¹ Haller, Z. F. I. 6, стр. 126 (1907).

² Wiesner, Techn. Mikroskopie, стр. 100 (1867).

³ H. v. Mohl, Linnaea, стр. 401 (1842).

⁴ Haller, Textile Forschung, III, стр. 20 (1921); Ambrohn, Wiesner-Festschrift, 1908, стр. 194—195.

⁵ Schunk, D. 188, стр. 496 (1868).

рациям необходимо уделять особое внимание, во избежание какого-либо разрушения молекул целлюлозы, и проводить облагораживание таким образом, чтобы получить возможно более чистую целлюлозу. Говорить о получении химически чистой целлюлозы является преждевременным, так как нам все еще не вполне ясно строение целлюлозы, и о ее отношении к различным операциям мы можем высказывать лишь предположения. Однако можно со всей определенностью утверждать, что при применяемых в настоящее время методах отбеливания получается значительно очищенная целлюлоза. Отбеливание, которая состоит преимущественно в обработке разбавленными щелочами (лучше всего под давлением), определенным образом влияет на хлопковое волокно. При этой обработке прежде всего омыляется часть жиров, а часть жиров настолько разрушается, что при последующей обработке может быть удалена с волокна. Пектиновые вещества переводятся в растворимое состояние, естественные пигменты, находящиеся во всех сортах хлопка в большем или меньшем количестве, настолько изменяются, что при последующих операциях могут быть удалены с волокна. Этот процесс очистки характеризуется при микроскопическом исследовании тем, что отбеленное волокно не показывает некоторых характерных реакций, в частности перлообразного набухания при обработке волокна медноаммиачным раствором,¹ на основании чего можно заключить, что при растворении нецеллюлозных примесей, находящихся в наружном слое волокна, этот слой снова приобретает свойства нормальной целлюлозы. Необходимо все же отметить, что после отбеливания тканей эти характерные реакции не всегда пропадают; это объясняется, по видимому, тем обстоятельством, что при интенсивной обработке щелочами и окислителями облагораживаются в первую очередь наружные волокна нити, в то время как волокна, находящиеся внутри нити, очищаются в значительно меньшей степени.²

Заключительные операции состоят в обработке материала, проваренного со щелочами под давлением, — разбавленными кислотами и затем в так называемой „спиртовке“ — обработке очень разбавленными растворами белильной извести, или гипохлорита натрия, или другими окислителями. Эту обработку надо производить с известными предосторожностями во избежание химического разрушения целлюлозы и образования оксигеллюлозы.³ Только после всех этих операций волокно получает ту степень чистоты, которая требуется для дальнейшей обработки.

Переходим к вопросам крашения хлопкового волокна. Крашение, производимое в настоящее время почти исключительно синтетическими органическими красителями, делается возможным, благодаря особым свойствам хлопка, в первую очередь благодаря его способности к набуханию. Эта способность к набуханию объясняется мицеллярным строением волокна в том смысле, как это понимал Негели.

Для понимания процесса крашения мы должны несколько остановиться на выяснении вопроса о внутренней структуре растительной мембраны. Негели⁴ принимал, что все организованные вещества состоят из мицелл. Сами мицеллы являются по его предположениям не молекулами, а комплексом молекул, которые расположены аналогично кирпичам в кирпичной стенке. При этом одни агрегаты мицелл играют роль кирпичей, а другие — роль цемента. Между мицеллами могут проникать жидкости, в которых могут находиться молекулярно-растворенные вещества или вещества определенной степени дисперсности. Эти вещества могут в большей или меньшей степени оставаться в междумицеллярных пространствах. Процесс проникновения жидкостей в междумицеллярные промежутки, сопровождаемый всегда увеличением объема пропитываемого вещества, носит название процесса набухания.

¹ Haller, Z. F. I. 6, стр. 126 (1907).

² Haller, l. c.

³ Witz, Bull. Rouen X, 416—464.

⁴ Nageli и Schwendener, Mikroskop, 1877.

Набухание, также как и поглощение жидкости, происходит на холоду в меньшей степени, чем при нагревании.

Если процесс набухания состоит исключительно в проникновении жидкостей между мицеллами, то после процесса высушивания волокно получает первоначальный объем. Если же в междумицеллярные пространства проникает жидкость, представляющая собой раствор твердого вещества, то в виду того, что после испарения растворителя это вещество остается, мицеллы не возвращаются в первоначальное положение, и после высушивания объем волокна остается увеличенным. Точные измерения хлопкового волокна, последовательно обработанного таннином, рвотным камнем и красителем, подтверждают правильность этого взгляда.¹

Что касается процесса крашения хлопкового волокна, то между окрашиваемостью и внутренней структурой волокна существует тесная зависимость.

Само собой понятно, в соответствии со всем вышесказанным, что с веществами, вызывающими набухание, в данном случае водой, в междумицеллярные пространства могут проникать и растворы красителей. Характерно, что те красители, которые молекулярно растворяются в воде, т. е. являются действительно растворенными, не окрашивают или почти не окрашивают хлопок. Естественно, что и в растворах этих красителей можно замачивать хлопок, при чем процесс набухания происходит нормальным образом. Если после подобной обработки волокно высушить, то краситель остается в междумицеллярном пространстве. Волокно кажется окрашенным, однако этот процесс нельзя рассматривать, как процесс окрашивания, а только как пропитывание, так как достаточно промыть волокно водой, чтобы удалить с волокна весь краситель. Все же имеются однако, и это необходимо отметить, методы и способы окрашивания волокна также и этими красителями.

Имеется группа красителей, которые без всякой предварительной подготовки непосредственно окрашивают хлопковое волокно; эта группа так называемых *субстантивных красителей*, являющихся в большинстве случаев сложными производными бензидина, толидина, дианизидина, а также р-фенилендиамина и толуилендиамина. Уже по исходным материалам можно судить, что красители эти имеют большой молекулярный вес, и можно предположить, что они дают не молекулярные, а коллоидальные растворы, при применении воды в качестве дисперсионной среды. Это предположение подтверждается также и ультрамикроскопическими исследованиями их растворов, которые обнаруживают в большинстве случаев гетерогенность этих систем.²

Если мы учтем все вышесказанное, то вначале покажется непонятным, почему эти вещества особенно пригодны для получения хороших окрасок. Можно было бы ожидать, что клеточная мембрана хлопка, являющаяся гелем с ограниченной способностью к набуханию, окажется доступной к проникновению дисперсионной среды в междумицеллярные пространства, а дисперсная фаза не сможет проникнуть внутрь волокна. Но процесс крашения обуславливается другим фактором — адсорбцией. Вышеприведенные аргументы являются, без сомнения, целиком правильными; если сделать срез волокна, окрашенного субстантивными красителями, и исследовать его под микроскопом, то получится картина, полностью подтверждающая высказанные выше соображения.

При рассмотрении среза под микроскопом, мы замечаем, что канал волокна остается совершенно не окрашенным и что сама клеточная стенка только слабо окрашена и эта окраска ни в коем случае не может служить причиной той интенсивной окраски, которую получает волокно. Эту окраску можно в основном объяснить наличием интенсивно окрашенного кольца, гомогенно окружающего срез волокна и расположенного исключительно на наружной стенке волокна.

¹ Haller, Koll. Z. 20, стр. 127 (1917).

² Haller, F. Z. 25, стр. 301, 321 (1914).

Это наружное залегание красителя произошло в результате адсорбции. Для адсорбции, а следовательно и для крашения, необходима, как это установлено рядом исследований, вполне определенная степень дисперсности красителя.¹ Раствор субстантивных красителей во всех случаях является полидисперсной системой, т. е. дисперсная фаза не содержит частичек строго определенной величины, а в растворах имеются, как это доказано ультрамикроскопическими методами и методами диализа, частички различной степени дисперсности—от молекулярно-растворенных до субмикроскопических частиц. Степень дисперсности, обуславливающая оптимальную адсорбцию, имеется в определенной части дисперсной фазы в растворах субстантивного красителя. Определенное количество красителя, растворенное в воде, должно было бы с этой точки зрения окрасить определенное количество волокнистого материала всегда с одинаковой интенсивностью. Интенсивность окраски обуславливалась бы большим или меньшим количеством красителя, находящегося в красильной ванне с оптимальной степенью дисперсности частиц. Это подтверждается наблюдениями при практическом крашении, так как без изменения степени дисперсности красителя и концентрации красильной ванны нельзя получать большую глубину окраски. Это затруднение можно было бы преодолеть прибавлением в ванну новых количеств красителя, однако это привело бы к тому, что после того, как закончится процесс адсорбции пигмента с оптимальной степенью дисперсности, прекратится и процесс крашения, а красильная ванна будет становиться все более концентрированной за счет красителя с такой степенью дисперсности, которая не может быть использована для адсорбции. Само собой понятно, что подобный метод работы был бы крайне неэкономичным.

Имеются однако и другие возможности производить окраску красителями, находящимися в красильной ванне, с величиной частичек, не отвечающей оптимальной степени дисперсности. Как уже было указано выше, субстантивные красители находятся в растворе в полидисперсном состоянии. Имеются частички с более высокой и очень высокой степенью дисперсности, которая однако может быть уменьшена при прибавке электролита. При крашении субстантивными красителями прибавляют в красильную ванну нейтральные соли, преимущественно поваренную соль, глауберову соль, а также и фосфорнокислый натрий. Благодаря прибавке этих солей частички красителя с очень высокой степенью дисперсности приобретают меньшую, оптимальную степень дисперсности. Необходимо отметить, что благодаря прибавке этих солей частички красителя с меньшей степенью дисперсности выпадают в осадок и поэтому не могут уже быть использованы для процесса крашения. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что в старых красильных ваннах субстантивных красителей имеются всегда рыхлые осадки, состоящие из выпавшего красителя. Полностью использовать субстантивные красители для окраски удастся только в очень редких случаях. Вообще же никогда не удастся получить краситель полностью с оптимальной степенью дисперсности; часть красителя по вышеуказанной причине выпадает в осадок, а часть остается в сильно диспергированном состоянии.

На основании изучения срезов хлопковых волокон, окрашенных субстантивными красителями,² мы можем представить себе следующую картину протекания процесса крашения. Сразу после того, как волокно погружено в красильную ванну, наступает уже на холоду определенное набухание, и одновременно происходит диффузия высокодисперсного красильного раствора через мембрану волокна. Благодаря чрезвычайно большой внутренней поверхности волокна (необходимо учесть его мицеллярную структуру), часть высокодисперсной фазы адсорбируется мицеллярным комплексом.³ Одновременно частички красителя с оптимальной степенью дисперсности адсорбируются,

¹ Haller, l. c.

² Haller, l. c.

³ Haller, Koll. Z. 27, стр. 188 (1920).

особенно при последующем нагревании жидкости, толстым слоем на наружной поверхности волокна. Толщина этого слоя, в результате прибавки солей к красильной жидкости и продолжающейся адсорбции, все время увеличивается. Таким образом срез волокна должен показывать слабоокрашенную поверхность поперечного сечения мембраны клетки в результате внедрения красителя и интенсивно окрашенные наружные стенки волокна, благодаря наращению наружного слоя красителя.

В предыдущем изложении мы рассматривали исключительно процесс окраски хлопка субстантивными красителями. Несмотря на то, что окраска этими красителями является очень простой и удобной, этот метод крашения все же имеет ряд важных недостатков. Необходимо прежде всего отметить, что процесс окраски субстантивными красителями является обратимым, т. е. краситель, адсорбированный волокном, может быть снова смыт с волокна. Если кипятить окрашенное волокно совместно с неокрашенным, то можно наблюдать все время усиливающееся окрашивание неокрашенного волокна, при чем в зависимости от условий обработки может получиться одинаковая интенсивность окраски обоих волокон. Таким образом при определенных условиях обработки субстантивный краситель оказывается незакрепленным на волокне, что впрочем имеет место, как будет указано ниже, и для всех других методов крашения хлопкового волокна. Благодаря этим недочетам, не говоря уже о незначительной светостойкости, окраска субстантивными красителями применяется только в некоторых случаях.

Крашение основными красителями¹ основывается на совершенно других процессах. В то время как субстантивные красители для хлопка являются солями сульфокислот,—основные красители являются шавелевокислыми, солянокислыми, а часто и уксуснокислыми солями оснований красок.

Большинство этих красителей растворяется в молекулярно-дисперсном состоянии или, во всяком случае, с очень высокой степенью дисперсности, как, напр., метиленовая голубая; другие представляют собою полидисперсные системы, как, напр., сафранин и фуксин; часть же этих красителей при растворении образует коллоидные растворы, как, напр., ночная голубая. Большинство этих красителей быстро и полностью проходит при диализе через полупроницаемую перегородку, ночная же голубая вообще не проходит. Большая часть красителей имеет очень незначительное сродство к хлопковому волокну; они хотя и адсорбируются волокном, но очень не прочно, так что этот процесс едва ли можно рассматривать как процесс крашения. Для того, чтобы закрепить эти пигменты на волокне, применяют ряд вспомогательных веществ, в частности дубильные кислоты, которые образуют с основными красителями нерастворимые соединения. Дубильные кислоты, находящиеся в растворе только частично в коллоидном состоянии, проникают внутрь волокна и при испарении растворителя остаются в междумицеллярных пространствах. Если материал, предварительно обработанный подобным образом, погрузить в красильную ванну, то часть дубильных кислот переходит в ванну и образует лаки с красителями, благодаря чему происходит потеря части красителя. Для того, чтобы избежать такой диффузии дубильных кислот из волокна в ванну, дубильные кислоты переводятся путем обработки соответствующими металлическими солями в нерастворимые соединения, которые, само собой понятно, должны сохранять способность образовывать с красителями нерастворимые лаки. Для этой обработки особенно пригодными оказались соли сурьмы, в частности рвотный камень, который осаждает дубильные кислоты внутри волокна в виде нерастворимых сурьяно-танниновых соединений. Если после подобной обработки внести волокно в красильную ванну, то высокодисперсный краситель быстро диффундирует внутрь волокна, образуя соединения с нерастворимыми сурьяно-дубильными протравами. Эти соединения, которые называют „красильными лаками“, прочно закреплены на

¹ Haller, Koll. Z. 23, стр. 100 (1918).

волокне. Метиленовая голубая, которая растворяется в почти молекулярно-дисперсном состоянии, диффундирует внутрь волокна и образует также и внутри волокна красильные лаки; происходит, следовательно, внедрение красителя.

Напротив, окрашивание субмикроскопической ночной голубой происходит исключительно на наружных слоях волокна, т. е. в данном случае мы имеем дело с поверхностным отложением.

В общем, можно сказать, что при крашении основными красителями мы имеем дело с образованием нерастворимых соединений на поверхности и внутри волокна, при чем этот процесс может также хорошо происходить и в отсутствие волокна.

При крашении так называемыми ледяными красителями (крашение с проявлением)¹ мы имеем дело в основном с тем же процессом, с той только разницей, что в данном случае не нужно производить обработку вспомогательными веществами. Для ледяного крашения применяются определенные азокрасители, которые сами по себе являются нерастворимыми, но благодаря большой живости получаемых оттенков и большой прочности играют исключительную роль при крашении хлопка. Эти сами по себе нерастворимые вещества никаким способом нельзя перевести в раствор с тем, чтобы производить окраску волокна из нормальной красильной ванны. Была проделана огромная работа для того, чтобы найти метод крашения, который позволял бы использовать эти ценные красители. В качестве конкретного примера можно привести окраску паранитроанилиновой красной. Этот краситель получается при действии раствора диазотированного р-нитроанилина на β -нафтол в щелочной среде. При этой обработке получают яркокрасный краситель, который в свое время находил лишь ограниченное применение для изготовления лаков. Для того, чтобы сделать возможным окраску волокна этим ценным красителем, был применен специальный метод, который в дальнейшем был с успехом распространен на целый ряд аналогичных ценных красителей. Пробовали вызвать образование нерастворимого красного красителя на самом волокне. Хлопковое волокно пропитывалось щелочным раствором β -нафтола, затем высушивалось, при чем, благодаря лишь частичному молекулярно-дисперсному состоянию β -нафтола в растворе, он отлагался как на поверхности волокна, так и внутри волокна, преимущественно в его канале. При обработке подготовленного таким образом материала раствором диазотированного паранитроанилина, представляющего вполне молекулярно-дисперсный раствор, почти мгновенно происходит образование на волокне красного пигмента. Также и в этом случае процесс крашения представляет собой осаждение пигмента на поверхности и внутри волокна. Благодаря проникновению β -нафтола также и в канал волокна, при этом методе крашения часто происходят большие отложения пигмента и внутри канала волокна. Особенно отчетливо заметным становится это при обработке окрашенного подобным образом волокна медноаммиачным раствором в темном поле. При этом можно наблюдать типично мицеллярную структуру отложения пигмента. По мере того, как хлопок растворяется, эти отложения красителя распадаются как на поверхности волокна, так и внутри волокна, образуя потоки блестящих золотистых субмикронных.²

К этой же группе красителей, получаемых путем проявления, относится, несмотря на совершенно отличный процесс образования пигмента, небольшая группа красителей, имеющих очень большое значение. Образование этих красителей на волокне и внутри волокна происходит, благодаря энергичному процессу окисления. Важнейшим представителем этой группы красителей является черный анилин. Крашение этими пигментами представляет также и большой теоретический интерес, благодаря своеобразному

¹ Haller, F. Z. 24, стр. 227 (1913).

² Haller, l. c.

методу окрашивания волокна путем выпадения осадка красителя на волокне,¹ что сопровождается его внедрением в волокно.

Исходным материалом служат органические основания, преимущественно анилин, хлоргидратом которого пропитывается волокно. Совместно с этой солью в раствор вносят и неорганический окислитель, как, напр., хлорноватокислый натрий и вещество, служащее для передачи кислорода, обычно желтую или красную кровяную соль, а также медные и ванадиевые соли. Все эти вещества образуют молекулярно-дисперсный раствор, которым пропитывают волокно, при чем все эти растворенные соли проникают в междумицеллярные промежутки. Осторожно высушенное волокно содержит таким образом все ингредиенты, необходимые для образования красителя и обладает желтовато-зеленой окраской. Если пропитанное подобным образом волокно нагреть до 100°, то происходит окисление анилина, и внутри волокна образуется черный пигмент в виде чрезвычайно мелкого осадка. Этот осадок настолько мелок, что отдельные частички, несмотря на полную нерастворимость, нельзя обнаружить в темном поле при растворении волокна в медноаммиачном растворе.

На ряду с основными красителями применяют и протравные красители, для получения которых необходимо, как указывает уже само название, вспомогательное вещество, при помощи которого на волокне образуются исключительно прочные окраски. В данном случае в качестве протрав органические соединения непригодны и обычно применяют окислы металлов, преимущественно окислы трехвалентных металлов—железа, хрома и алюминия. Эти соединения окислов металлов с протравными красителями, к которым прежде всего относятся триокси- и диоксидантрахиноны, являются вполне определенными химическими соединениями, но их нельзя рассматривать как пигменты, хотя они и представляют собою основную часть этих пигментов. В ряде случаев, особенно при получении ценных ализариновых лаков, существенную роль в качестве одной из компонент играет известь. Каким путем известь входит в состав молекулы, является неясным и до настоящего времени, несмотря на многочисленные исследования в этой области, так как образование пигмента не удается воспроизвести в отсутствие волокна.

Также и в этом случае, как показали новейшие исследования, все металлические окислы должны быть нанесены на волокно при определенной степени дисперсности, так что далеко не все соли этих металлов пригодны в качестве протравы. Опыт показывает, что для этой цели наиболее пригодны соли слабых, особенно органических, кислот, как напр., уксусной, щавелевой и винной; можно применять также и основные соли серной кислоты, а также и азотной кислоты. Все эти соли в водных растворах находятся частично в коллоидальном состоянии и в таком же виде отлагаются на волокне при пропитывании. Степень дисперсности играет решающую роль при лакообразовании. Все прежние попытки получить ализараты взаимодействием ализарина и глинозема оставались безуспешными,² и только новейшие исследования показали возможность получения этих продуктов при взаимодействии глинозема и ализарина в коллоидальном состоянии уже при комнатной температуре. В результате этих исследований было выяснено большое значение коллоидального состояния протравы для окраски протравными красителями, и этот процесс, бывший раньше столь загадочным, в настоящее время разъяснен почти полностью.³

Процесс крашения протравными красителями протекает следующим образом: в результате пропитывания и последующего высушивания на волокне вначале осаждается протрава, состоящая из металлических солей, которые находились

¹ Haller и Nowak, Koll. B. 13, стр. 125 (1921).

² Liechti и Suida, Mitteilungen des technolog. Gewerbemuseums, Wien II, 2 (1885).

³ Haller, F. Z. 23, стр. 255 (1912).

в растворе в диссоциированном состоянии. Окислы металлов выпадают при этом в оптимально дисперсном состоянии. Если соль металла не полностью разложилась, то иногда (в зависимости от характера применяемой протравы) она переводится в окислы металлов последующей обработкой слабыми растворами щелочей. Затем происходит крашение суспензией протравного красителя, растворимого в воде только в очень небольшой степени. Крашение происходит сначала на холоду, а затем при нагревании (нагревание часто доводится до кипения). При этой операции происходит образование красильного лака; при крашении ализарином в процессе образования лака принимает участие и известь, находящаяся в воде; поэтому для подобных окрасок наиболее целесообразно применять жесткую воду.

Получаемые подобным образом окраски являются однако в большинстве случаев тусклыми, и оживление окраски достигается применением специальной обработки, известной уже давно. Волокно обрабатывается перед протравлением (таким образом работали в старое время) определенными жировыми веществами, как, напр., полимеризованными рицинолевыми кислотами, получающимися при расщеплении так наз. „ализаринового масла“, сернистого эфира рицинолевой кислоты, и только затем обрабатывается в ванне с металлическими солями. Этот метод имеет то преимущество, что при нем на волокне фиксируется значительное количество окислов металлов. В последнее время работают однако таким путем, что лак, образованный на волокне вышеописанным образом, подвергается последующей обработке раствором жирной протравы.

Окончательное получение ярких лаков происходит только при продолжительной обработке при 102—105° С. Для этой цели материал, окрашенный и обработанный маслом, завешивается на 1—2 часа в паровой атмосфере при 0,5 атм. избыточного давления.

Раньше считали, что при подобной обработке остаток жирной кислоты входит в состав алюминиево-известкового лака и что жирная кислота является одной из составных компонент, образующей красильный лак. Однако новейшие исследования показали, что образование ярких оттенков обуславливается процессом диспергирования в том смысле, что красильный лак при действии жирных кислот, плавящихся при данной температуре, приобретает более высокую степень дисперсности.¹

Этот сложный процесс завершается основательной мыловкой (часто прибавляются оловянные соли) под давлением или без давления.²

Микроскопические исследования волокон, окрашенных подобным образом, снова показали, что крашение представляет собою характерный процесс отложения красителя.

Совершенно иначе протекает процесс окраски кубовыми красителями.³ Кубовые красители, так же, как и протравные, представляют собою вещества, нерастворимые в воде, но они не имеют никакого сродства к окислам металлов. Поэтому не удастся, применяя какое-либо вспомогательное вещество, закрепить эти красители на волокне. Также и в чистом виде эти красители не обнаруживают при обычных условиях обработки сколько-нибудь заметного сродства к волокну. Поэтому уже с давних времен для крашения растительных и животных волокон кубовыми красителями применяется специальный метод окраски. Этот метод будет разобран на примере наиболее выдающегося представителя этой группы—индиго.

Этот краситель, получаемый в настоящее время почти исключительно синтетическим путем, образует в водном растворе необыкновенно тонкую суспензию, которая обладает броуновским движением, заметным только в ультрамикроскопе, и обладает размером частичек, значительно отличаю-

¹ Haller, Koll. Z. 13, стр. 255 (1913).

² Haller, Textilberichte über Wissenschaft, Industrie und Handel, тетр. 23 (1921).

³ Haller, F. Z. 23, стр. 255 (1924).

щихся от оптимальной степени дисперсности других красителей. Если бы удалось получить индиго с оптимальной степенью дисперсности частиц без изменения химического характера красителя, то мы получили бы возможность производить окраску непосредственно самим красителем. При кипячении хлопка с суспензией индиго хотя и получается голубая окраска, однако она очень слаба, и прочность пигмента на волокне очень незначительна. Прибавка слабых кислот повышает окрашивающую способность, т. е. степень адсорбции красителя хлопком; исходя из этого положения, предложен ряд способов крашения, не получивших однако практического применения.¹ Все эти данные приводят нас к выводу, что путем определенных физических и химических воздействий можно получить, хотя бы из части суспензий, частички красителя с оптимальной степенью дисперсности, но производить окраску волокна путем подобной обработки не удастся.

Окраску волокна кубовыми красителями можно производить только путем химического изменения красителя—получением из него так наз. лейко-соединения, образующегося при восстановлении пигмента цинковой пылью, сернистой закисью железа, гидросульфитом, а также глюкозой в щелочной среде. Слабощелочные суспензии индиго обрабатывают при нормальной или слегка повышенной температуре восстановителями, при чем в течение более или менее продолжительного времени происходит восстановление или точнее дезоксидация,² так как выделение водорода не происходит, раствор при этом желтеет, образуя совершенно прозрачный „куб“.

Если этот „куб“ исследовать под ультрамикроскопом, то оказывается, что раствор является типично коллоидальным и дает картину, аналогичную раствору субстантивного красителя. Это желтое вещество, которое находится в кубе в виде коллоидального лейкоиндиго (белое индиго), обладает степенью дисперсности, необходимой для адсорбции красителя волокном; мы добились, следовательно, путем подобной обработки не химического изменения индиго и образования вещества, которое способно вступать в химическое соединение с целлюлозой, а главным образом получения оптимальной степени дисперсности красителя, облегчающей процесс окраски. Также и в этом случае крашение представляет характерный адсорбционный процесс, и микроскопические исследования показывают также и в этом случае картину отложения красителя. Более темное окрашивание волокна, получающееся при последовательном повторном пропитывании волокна в кубе, объясняется по всей вероятности тем, что индиго, находясь уже на волокне, является адсорбентом для частичек белого индиго. Экспериментальная проверка этого предположения представляет однако все еще значительные технические трудности.

Так же, как и индиго, фиксируется на волокне и ряд других кубовых красителей, относящихся к другим группам, как, напр., гидроновая синяя, индантревовая синяя и большое количество сернистых красителей. В технике для характеристики окончания процесса крашения применяют выражение „краситель зафиксирован“, подразумевая тем самым, что пигмент, по техническому представлению, связан с волокном.

Как мы уже видели, все вышерассмотренные процессы фиксирования являются процессами адсорбции, т. е. процессами, в основе которых никогда не лежит химическое соединение красителя с волокном. До настоящего времени в практике крашения хлопка как будто неизвестны такие красители, которые, будучи закреплены на волокне, обладали бы другими химическими свойствами, чем красители в свободном состоянии. Единственное исключение представляет крашение индиговыми красителями.³

Адсорбционные соединения в большинстве случаев можно разделить чисто физическим путем, это же имеет место и при крашении.⁴ Большинство кра-

¹ Hujinsky, F. Z. 25, стр. 238 (1914).

² Binz и Rung. Z. Angw. 15, стр. 616 (1902).

³ A. Binz и Mandowsky, B. 44, 1225 (1911).

⁴ Haller, Koll. Z. 22, 113 (1918).

сителей удаляется с волокна при действии определенных растворителей. при чем ни в одном случае не удалось установить изменения химического состава вещества, по сравнению с исходным красителем. В отдельных случаях можно получить подобный эффект и путем сублимации. Следовательно, о процессе фиксации можно говорить только условно.

Новейшие исследования¹ полностью подтвердили это предположение. Оказалось, что окраски изменяются при чисто физических воздействиях, напр., уже при нагревании с водой, при чем происходят не только явления физической конденсации, но и значительной дислокации красителя. Эта дислокация при известных условиях, как, напр., при нагревании с водой под давлением, может идти настолько далеко, что пигмент переходит с наружной стороны волокна во внутрь и отлагается в виде больших кристаллов в каналах волокна, не содержавших раньше пигмента. Эти наблюдения были сделаны также при крашении индиговыми и нерастворимыми азокрасителями. С явлениями дислокации красителя связаны изменения степени его дисперсности, так как для того, чтобы краситель мог попасть в канал волокна, он должен пройти сквозь его стенки.

Эти наблюдения, которые были подтверждены для всех красителей хлопка, окончательно решают вопрос о том, происходит ли при крашении химическое соединение красителя и волокна или процесс адсорбции, в пользу последнего.

Необходимо также отметить, что окрашенные волокна при известных условиях обработки изменяются иначе, чем неокрашенные, так напр., разрушение и распад окрашенного волокна при действии высокопроцентного раствора перекиси водорода происходит значительно быстрее, чем у неокрашенного волокна, в других же случаях имеет место обратное явление. Многие красители ускоряют процесс распада волокна при действии света, при окраске же другими красителями волокно может быть подвергнуто действию солнечных лучей в течение нескольких месяцев, при чем не наблюдается потери крепости волокна. В настоящее время нельзя достаточно определенно сказать, чем объясняется действие красителей на волокно во всех этих случаях, несмотря на то, что по этому вопросу в последнее время было сделано большое количество предположений. С течением времени многие гипотезы относительно механизма процесса крашения претерпели значительные изменения. Быстрому развитию наших знаний в этой области особенно мешало то обстоятельство, что раньше процесс крашения волокон различного происхождения рассматривали с одной и той же точки зрения. В настоящее время мы уже знаем, что необходимо делать различие между процессами окраски растительных и животных волокон.

Вполне естественно, что процесс крашения выяснялся сначала на растительных волокнах, так как в этом случае мы имеем дело с веществом, обладающим сравнительно одинаковым химическим составом. Значительно сложнее изучение процесса крашения животных волокон, прежде всего шерсти. Эти волокна нельзя рассматривать, как химически однородные: кора, чешуйки, сердцевина являются по всей вероятности химически родственными, но все же не идентичными веществами. Так как для шерсти, представляющей собою с химической точки зрения исключительно реакционноспособный материал, необходимо учитывать, в отличие от хлопка, наличие химических взаимодействий при процессах крашения, то мы должны особенно помнить о наличии трех различных составных частей волос шерсти.

Вопрос о том, происходит ли при крашении хлопка химический или физический процесс, является в настоящее время окончательно решенным в пользу последнего предположения. Заканчивается ли процесс крашения адсорбцией пигмента, или после адсорбции происходят еще некоторые изменения в отношении химического взаимодействия пигмента и волокна, является еще не решен-

¹ Haller, Mellands Textilberichte (1925); Haller u. Ruperti, Cell. 6, 189 (1925).

ным, однако все данные говорят за то, что химическое соединение красителя и целлюлозы едва ли происходит, во всяком случае, изменение химических свойств окрашенного материала, т. е. изменение химических свойств красителя на волокне, не наблюдается при нормальных условиях также и после продолжительного времени. Единственное исключение представляет индиго, которое по Бинцу¹ в свободном состоянии ведет себя по отношению к алкоголяту натрия иначе, чем в соединении с целлюлозным волокном.

Исследования Амбронна подтвердили предположение о мицеллярном строении растительных волокон в том смысле, как это понимал Негели, и тем самым подтвердили и взгляды на процесс крашения, как на чисто физический процесс адсорбции красителя на поверхности и внутри целлюлозного волокна. На основании проведенных им исследований растительных волокон, в которые он вводил в результате химического взаимодействия всевозможные неорганические вещества, и на основании исследования появляющегося дихроизма в поляризованном свете, Амбронн пришел к выводу, что залегание определенных веществ в волокне происходит по определенным направлениям, в соответствии с мицеллярным строением волокна. Эти наблюдения подтвердились также и при крашении определенными красителями, как, напр., конго красным, и поэтому Амбронн пришел к заключению, что внедрение в волокно как неорганических веществ, так и красителей — явления одинакового порядка. Как мы уже знаем, все неорганические или органические вещества (красители) должны находиться в коллоидальном состоянии, с величиной частиц, соответствующей величине междумицеллярных промежутков. Так как Веймарн доказал, что по всей вероятности все коллоидные вещества обладают кристаллическим строением, то приобретает вероятность предположение об ориентирующем влиянии мицеллярных элементов растительного волокна, обладающих также кристаллическим характером, на процесс внедрения высокодисперсных веществ. Можно было бы предположить, что при всех этих химических воздействиях происходит разрушение волокон, но Амбронн на основании исследований процессов нитрации и денитрации хлопкового волокна доказал, что при всех этих обработках, изменяющих химический состав волокна, не происходит изменения уже существующей ориентации мицелл.²

Хорошо известно, что за последние 50 лет сделаны значительные успехи в деле получения искусственных волокон, поступающих в продажу под названием искусственного шелка. На процессе окрашивания искусственного шелка мы остановимся очень кратко, так как исходным продуктом и в этом случае является целлюлоза.

Искусственный шелк, полученный впервые путем прядения эфирно-спиртовых растворов коллоксилина и названный по имени изобретателя шелком Шардонэ, должен был в течение времени уступить место более совершенным продуктам. Шелк Шардонэ имел определенные преимущества по сравнению с другими видами шелка в отношении окраски; так, напр., в виду того, что при нитрации целлюлозы образуются окси- и гидроцеллюлоза, он может окрашиваться основными красителями без применения какой-нибудь протравы. Субстантивными красителями нитрошелк окрашивается хуже.

Вискозный шелк, получивший в последнее время исключительное распространение, обладает в отношении окрашивания свойствами, в значительной степени совпадающими со свойствами чистого хлопка. Он легко окрашивается субстантивными красителями, может окрашиваться без предварительной подготовки и основными красителями в светлые тона; для получения более глубоких оттенков требуется предварительное протравливание.

Эта способность к окрашиванию основывается, как вытекает из всего предыдущего изложения, на исключительной способности этих волокон к набуханию.

¹ Binz и Mandowsky, l. c.

² Ambronn, Ueber die akzidentelle Doppelberechnung in Zelluloiden und Zellulose, Göttingen 1919. Wiener-Festschrift, стр. 193 (1908).

Совершенно другие свойства в отношении крашения имеем мы у ацетатного шелка. Это волокно, получаемое прядением раствора ацетилцеллюлозы, относится совершенно иначе к большинству красителей; однако исключительные свойства его волокна и в особенности сильный блеск побудили к отысканию методов окраски этого великолепного волокна, чтобы сделать его пригодным для дальнейшей переработки.

Наибольшим препятствием для окрашивания этого волокна является крайне незначительная или почти отсутствующая способность к набуханию, т. е. почти полное отсутствие внутримицеллярной поверхности и обусловленная этим обстоятельством невозможность проникновения жидкостей и диспергированных в них веществ внутрь волокна. Исследования Герцога¹ структуры этих волокон показали, что ацетатный шелк представляет собою твердый коллоид и что при рентгенографических исследованиях его интерференционные полосы отсутствуют.

Как уже было упомянуто выше, незначительное набухание ацетатного волокна представляет наибольшее затруднение при его окрашивании. Первые опыты окрашивания ацетатного шелка производились естественно в том направлении, чтобы добиться увеличения степени набухания волокна непосредственно в красильной ванне и тем самым облегчить возможность проникновения красильного раствора внутрь волокна. Этот метод привел к некоторым результатам при применении спиртовых или ацетоновых растворов; оказалось возможным применять также и ледяную уксусную кислоту. Окрашивание производят путем прибавления в красильную ванну красителя, растворенного в одном из этих веществ, вызывающих набухание.

Другой способ окрашивания заключается в поверхностном омылении ацетатного шелка, при чем вокруг волокна образуется слой целлюлозы, относящийся к красителям так же, как и обыкновенная целлюлоза. В зависимости от более или менее длительного воздействия щелочи, вокруг волокна образуется более или менее толстая наружная целлюлозная оболочка, при чем о степени омыления судят по толщине целлюлозного слоя, растворяющегося в серной кислоте и окрашивающегося в синий цвет при обычной реакции взаимодействия с H_2SO_4 и J_2 .² К сожалению, при этой обработке частично теряется ряд ценных свойств ацетатного шелка, как, например, его большой блеск.

Дальнейшие улучшения процесса окрашивания ацетилцеллюлозы были произведены в результате работ Кладеля.³ Он нашел, что для крашения ацетатного шелка особенно применимы те красители, которые содержат амино- или иминогруппы; могут применяться также и красители, содержащие нитро-, изонитрозо- и азогруппы, тогда как красители, содержащие кислотные группы, непригодны. Кладель считает, что процесс крашения ацетатного шелка сводится к химическому взаимодействию волокна и красителя. Крашение этими красителями по методу Кладеля производится при прибавлении к красильной ванне металлических солей и защитных коллоидов,—для избежания выпадения красителей.

В последнее время предложен ряд методов для крашения ацетатного шелка; фирма Касселла и К⁰ выпустила в продажу так назыв. „азонины“, представляющие собою органические основания — дианзидин, бензидин, нитроанилины и многие другие, обладающие большим сродством к ацетатному волокну и образующие после диазотирования и сочетания окраски различных оттенков на волокне.

Исключительно интересные наблюдения были сделаны Карташевым⁴ при исследовании процесса окрашивания ацетатного шелка. Им были обнаружены характерные свойства этих волокон, способных окрашиваться и при полном отсутствии воды только при смешивании с сухими красителями при темпера-

¹ Herzog, Z. f. Physik 20, стр. 413 (1924).

² Rupertl, Diss. Dresden, 1925.

³ Clavel, репр. пат. 355 533.

⁴ Diss., Basel 1925.

туре 60°. Этот процесс длится 14 дней. К а р т а ш е в предполагает, что ацетилцеллюлоза является растворителем для красителя или основания краски, при чем одновременно происходит выпадение красителя на наружной поверхности волокна. Характерное свойство ацетатного шелка не окрашиваться сульфонируемыми красителями К а р т а ш е в объясняет, в отличие от К л а в е л я, большей растворимостью этих веществ в воде и соответствующим образом пониженной растворимостью пигмента в волокне. С его точки зрения крашение ацетатного шелка ни в коей мере не зависит от химического сродства; также небольшую роль играет и степень дисперсности красителя в растворе, в виду того, что ацетатный шелк вообще не пропускает растворов. Для того, чтобы произошло окрашивание, краситель должен быть притянут волокном силами сцепления, затем растворен им, и уже в результате диффузии краситель может проникнуть и внутрь волокна.

В самое последнее время вопросами крашения ацетатного шелка занимался и К. Мейер.¹ На основании произведенных исследований он приходит к выводу, что при поглощении красителей (опыты производились на ряду с другими красителями и с о-нитроанилином) происходит растворение красителя в ацетатном шелке. При этом он подчеркивает, что в данном случае мы имеем дело не с твердым раствором, а с явлением, которое близко подходит к действительному растворению в жидкостях. Поверхностная адсорбция (существующая при соприкосновении растворов красителя с хлопковым волокном), при которой играет роль как абсолютная, так и относительная поверхность адсорбентов, в данном случае не имеет места, так как у ацетатного шелка отсутствует абсолютная поверхность, обуславливаемая мицеллярным строением организованного вещества.

Аналогично ведет себя и нитроцеллюлоза, полученная в виде волокон так назыв. шелка Ш а р д о н э (перед денитрацией), тогда как просто нитрованный хлопок, сохранивший свою структуру, адсорбирует о-нитроанилин медленнее, чем выпряденный нитрошелк. Конечное состояние получается однако одно и то же, и разница в скорости растворения объясняется, повидимому, большей толщиной волокон нитрованного хлопка.

¹ Mellands Textilberichte 6, стр. 737 (1926); Naturwissenschaften 15, стр. 129 (1927).

ДОПОЛНЕНИЯ РЕДАКТОРА

ПРОФ. П. П. ШОРЫГИН. МОСКВА

I

1) *К стр. 22 и 30.*—О возможности генетической связи гемицеллюлоз с целлюлозой

Гесс категорически отвергает самую возможность существования генетической связи гемицеллюлоз с целлюлозой. Новейшие исследования и теоретические соображения говорят, однако, за вероятность существования такой связи—об этом см. ниже, стр. 524.

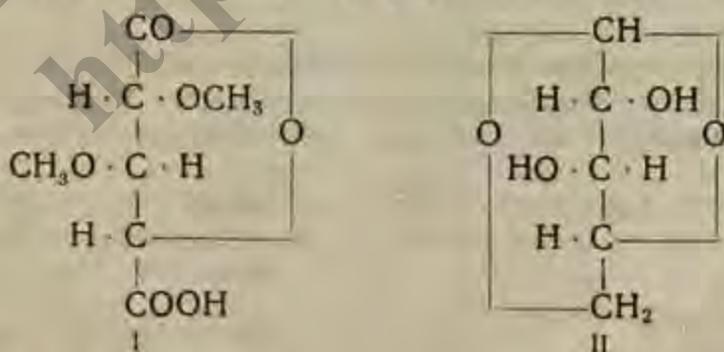
2) *К стр. 29.*—Нахождение в природе, получение и свойства ксилана

Э. Шмидт (и сотрудники)¹ изучал количественные соотношения целлюлозы и ксилана в скелете стенок клеток красного бука (*Fagus silvatica*). В клеточных стенках этого дерева содержится наряду с легко растворимым ксиланом (растворяется в 0,04—0,2%-ом растворе NaOH) и трудно растворимый ксилан (растворяется в 5%-ом растворе NaOH). Оказалось, что соотношение количества трудно растворимого ксилана к целлюлозе = 1:3, при чем оно независимо от возраста дерева и от места, из которого взята древесина. Что же касается легко растворимого ксилана, то количество его колеблется и никаких стехиометрических соотношений не наблюдается.

Об изолировании ксилана из сульфатной целлюлозы Гессом и Людтке см. ниже при маннине.

3) *К стр. 30.*—Строение ксилана

По исследованию японских химиков,² при гидролизе сиропообразного диметилксилана получается тоже сиропообразная диметилксиланоза, дающая при окислении азотной кислоты монолактон диметилтриоксиглутаровой кислоты (I). Основываясь на этом, они выводят заключение, что метильные группы стоят у второго и третьего атомов углерода и что ксилан состоит из ассоциированного и полимеризованного ангидрида 1-ксиланозы с кислородными мостиками (1,4) и (1,5); ему соответствует формула (II):



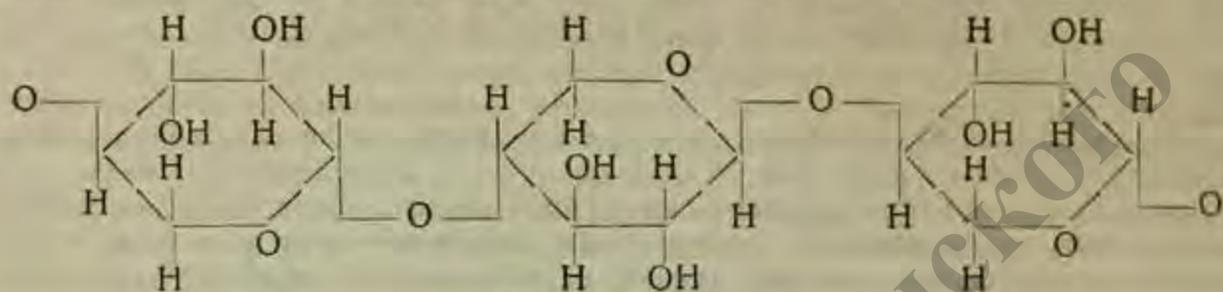
Хеуорзс³ подверг опыты Коматсу проверке и обнаружил, что продукты японских химиков были недостаточно чисты; их диметилксилан, например, показывал удельное вращение +30°, тогда как вполне чистый препарат Хеуорзса имел удельное вращение—92°; при гидролизе его раствором HCl в мети-

¹ E. Schmidt, Meinel, Nevros, Jandebaur, Cellulosechemie II, 49 (1930).

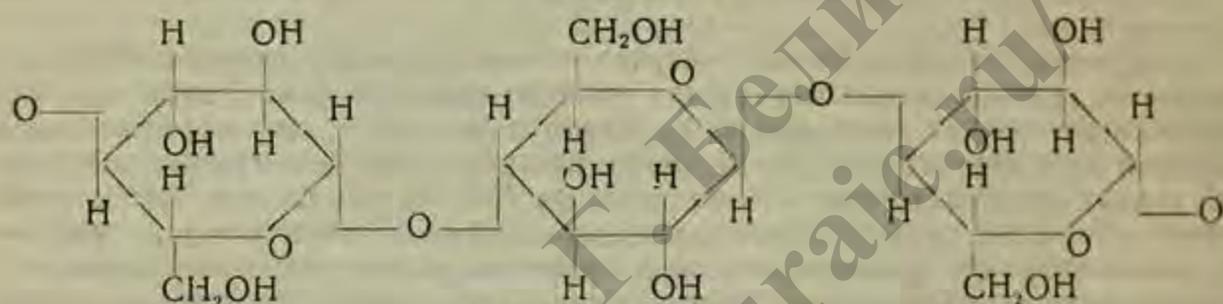
² Komatsu, Inoue, Nakai, C. 1924, I, 898.

³ Haworth, Hampton, Hirst, Soc. 1739 (1929).

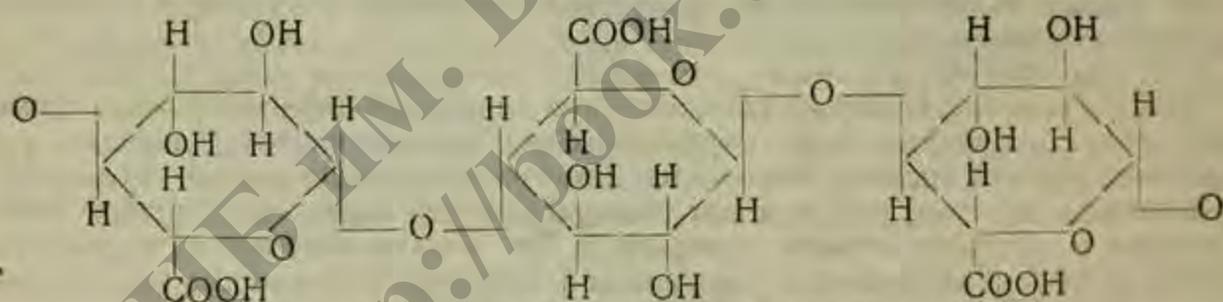
ловом спирте получается 2,3-диметил-метилксилозид. Так как при дальнейшем метилировании образуется уже известная 2,3,4-триметилксилроза, то этим доказывается ее пиридное строение с кислородным мостиком (1,5). По мнению Хеуорза пирановое кольцо существует и в самом ксилане; судя по удельному вращению его (-109° в разбавленной щелочи) ксилроза присутствует в β -форме. Строение ксилана сходно со строением целлюлозы, отличается лишь отсутствием у пирановых колец боковых цепей $\text{CH}_2(\text{OH})$:



Часть цепи ксилана



Часть цепи целлюлозы



Часть цепи полиглюкуроновой кислоты

Таковую же схему строения ксилана принимают К. Мейер и Марк.¹ Они высказывают гипотезу об образовании ксиланов из целлюлозы в результате биохимического изменения ее в стенках растительных клеток—через полиглюкуроновые кислоты.

Шестые атомы углерода в остатках глюкозы, из которых состоят цепи главных валентностей целлюлозы (см. ниже, стр. 562), окисляются в организме растений в карбоксильные группы, которые отщепляются затем из образовавшихся полиглюкуроновых кислот в виде CO_2 . Так как такой процесс совершается не сразу по всей длине цепи, то весьма вероятно нахождение в стенках растительных клеток смешанных цепей из остатков глюкозы, ксиланы и глюкуроновой кислоты.

Следует заметить, что полиглюкуроновые кислоты неоднократно обнаруживались в растениях; они были найдены, например, Швальбе² в соломе.

¹ К. Meyer и Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, стр. 166.

² Schwalbe, Feldman, Ber. 58, 1534 (1925).

Э. Шмидтом¹ в гемицеллюлозах льна, соломы, бука и в бурых водорослях (*Fucus* и *Laminaria*) и т. д.; по его мнению полиглюкуроновые кислоты содержатся в одревесневших клетках всех семянных растений.

Образование глюкуроновой кислоты из целлюлозы удалось воспроизвести и химическим путем — окислением целлюлозы в медноаммиачном растворе марганцовокалийной солью.²

4) *К стр. 33.* — Получение ксилозы гидролизом препаратов ксилана

Наиболее обильным и легко доступным источником получения ксилозы оказались отруби из семян хлопчатника — в них содержится до 40% ксилана.³ В САСШ получают ежегодно 1—1,5 миллиона *т* таких отрубей. Гидролиз производят нагреванием с 0,16—0,20-н. H_2SO_4 под давлением до 5 атм.; выход чистой кристаллической ксилозы достигает 9—13% от веса отрубей.

5) *К стр. 42.* — Количественное определение пектиновых веществ.

В настоящее время выработаны улучшенные методы количественного определения пектиновых веществ в растительных материалах. Так, например, Доре⁴ предложил для определения галактуроновой кислоты в пектиновых веществах измененный им способ Лефевра и Толленса⁵ определения глюкуроновой кислоты; образцы пектиновых веществ сначала экстрагируют 70% спиртом (удаление арабана), затем кипятят остаток с 12% соляной кислотой и определяют отогнавшийся фурфурол по Толленсу. Линк, Оттерсон и Диксон⁶ предлагают другое видоизменение способа Лефевра и Толленса.

6) *К стр. 47.* — Строение пектиновых веществ

В новейших своих работах Эрлих⁷ приписывает пектиновой кислоте сахарной свеклы несколько иной состав $C_{41}H_{60}O_{35}$, вместо $C_{42}H_{62}O_{37}$, см. стр. 50) и дает следующую схему расщепления (см. стр. 522.)

Из воды и спирта кристаллизуется α -форма (I) с удельным вращением $+107^\circ$, из абсолютного спирта β -форма (II) с удельным вращением $+27^\circ$; в водных растворах обе формы мутаротируют до состояния равновесия ($+55,5^\circ$). Присутствие свободной альдегидной группы в α -форме обнаруживается по окрашиванию фуксиносернистой кислоты.

По наблюдению Эрлиха, пектиновая кислота из свеклы, апельсинной корки, смородины и земляники — в общем одна и та же, но ее вращательная способность колеблется от $+110$ до $+197^\circ$; из 4 карбоксильных групп ее 2 свободны и 2 этерифицированы метиловым спиртом.

Арабан получается из гидратопектина (прежнее название — гидропектин) обработкою 70%-м спиртом; при испарении спиртовой вытяжки остается сырой арабан (20—30%) — смесь различных ангидридов арабинозы. Однородный тетраарабан получается очищением сырого арабана растворением в воде и осаждением спиртом; почти бесцветный рыхлый порошок, растворимый в воде и в 70%-м спирте; удельное вращение $= -123^\circ$. Анализ и криоскопическое определение молекулярного веса указывают на форму $(C_5H_8O_4)_4$. Он слабо восстанавливает фелингову жидкость, при гидролизе кислотами или така-диастазом превращается в l-арабинозу. Эрлих объясняет образова-

¹ E. Schmidt, Vocke, Ber. 59, 1585 (1926); E. Schmidt, Meinel, Zintl, Ber. 60, 503 (1927).

² Kalb, Falkenhausen, Ber. 60, 2514 (1927).

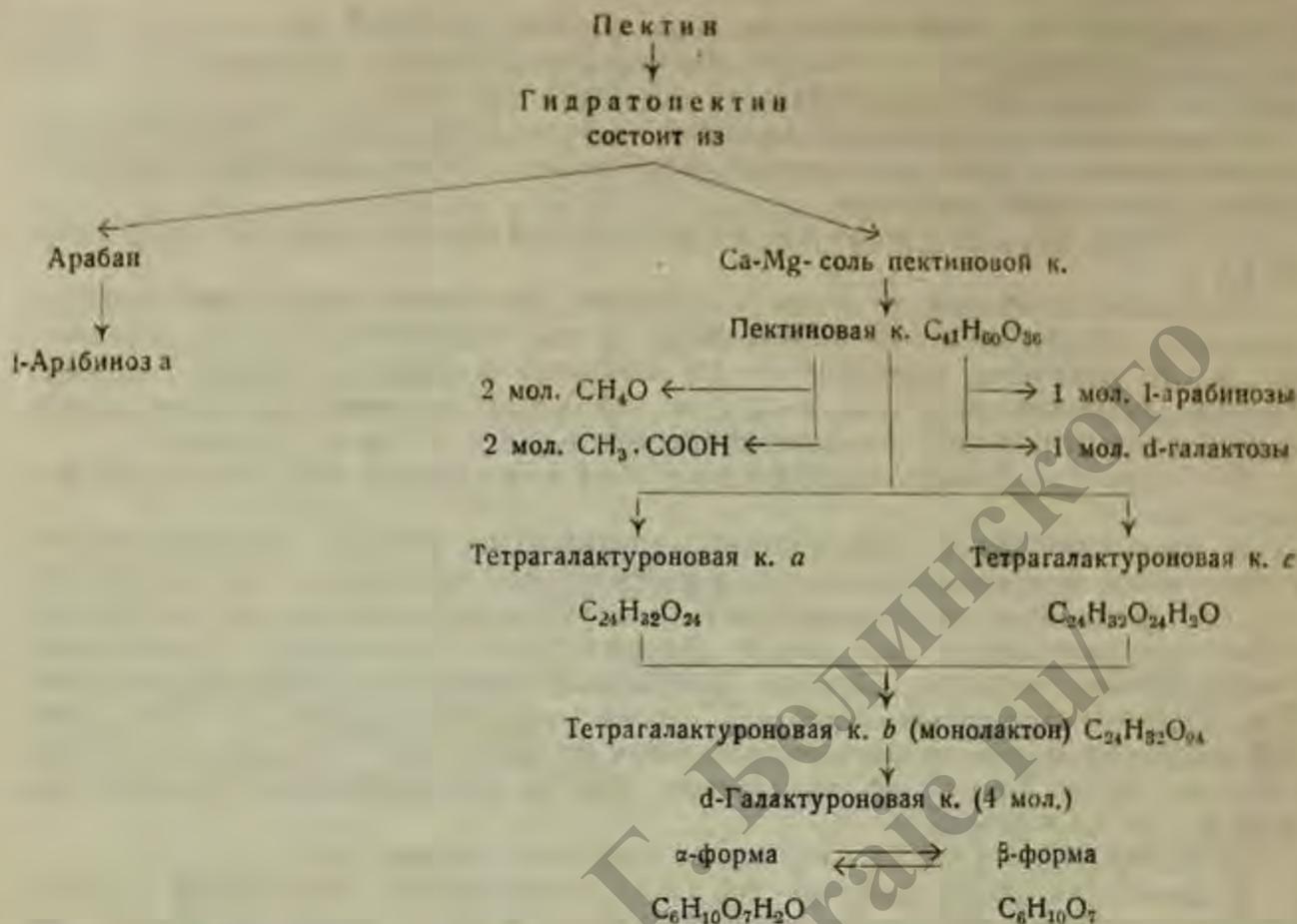
³ Emley, Ind. Eng. News Edition, Vol. 6, № 21, 3; Schreiber, Geib, Wingfield, Acree, Ind. Eng. 22, 497 (1930); Hall, Slaton, Acree, C. 1930, 11, 333.

⁴ Dore, Am. Soc. 48, 232 (1926).

⁵ Lefèvre, Tollens, Ber. 25, 2569 (1892); 40, 4153 (1907).

⁶ Link, Otterson, Dickson, Am. Soc. 52, 775 (1930). См. также Mc. Kinnis, Am. Soc. 50, 1911 (1928); 52, 1209 (1930); Ahmann, Hooker, Ind. Eng. 18, 412 (1926); King Analyst 50, 371, C. 1926, 1, 261.

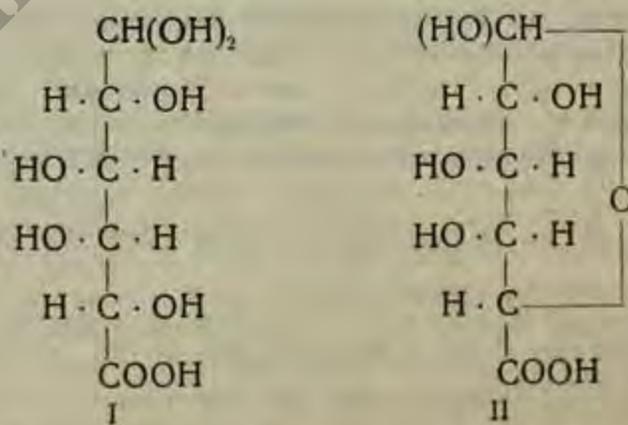
⁷ F. Ehrlich, Schubert, Ber. 62, 1974 (1929); Bio. 203, 343 (1928); 212, 162 (1929); Zellstoff u. Papier 10, 21 (1930).



ние тетраарабана ферментативным отщеплением 4 мол. CO_2 из молекулы тетрагалактуроносовой кислоты.

По мнению Эрлиха типичным ядром пектиновых веществ является тетрагалактуроносовая кислота $C_{24}H_{32}O_{24}$ с 4 свободными карбоксильными группами. В тетрагалактуроносовой кислоте *a* остатки галактуроносовой кислоты связаны в виде кольца, от чего зависит, по его предположению, способность пектиновых веществ желатинировать сахарные сиропы. Тетрагалактуроносовая кислота *b* имеет открытую цепь и лишена желатинирующей способности. В связи с этим находится то обстоятельство, что при продолжительном действии кислот на пектиновые вещества образуется больше кислоты *b* и меньше кислоты *a* и, с другой стороны, они теряют свои желатинирующие свойства.

Эрлих приписывает галактуроносовым кислотам следующие конфигурации:



Эрлих указывает далее на возможную генетическую связь пектиновых веществ с лигнином. В стеблях льна, например, содержатся измененные пектиновые вещества, которые вероятно превратились отчасти под влиянием

энзим (ангидризация и восстановление) в лигниноподобные продукты. В древесине встречаются лишь следы пектиновых веществ, но лигнин содержит, подобно пектиновым веществам, метоксильные и ацетильные группы, которых нет ни в целлюлозе, ни в гемицеллюлозах; с другой стороны, содержание пектиновых веществ в свежей камбиальной ткани соответствует содержанию лигнина в древесине. Возможно, что в процессе роста и старения растений происходит превращение пектиновых веществ в лигнин под влиянием энзим.

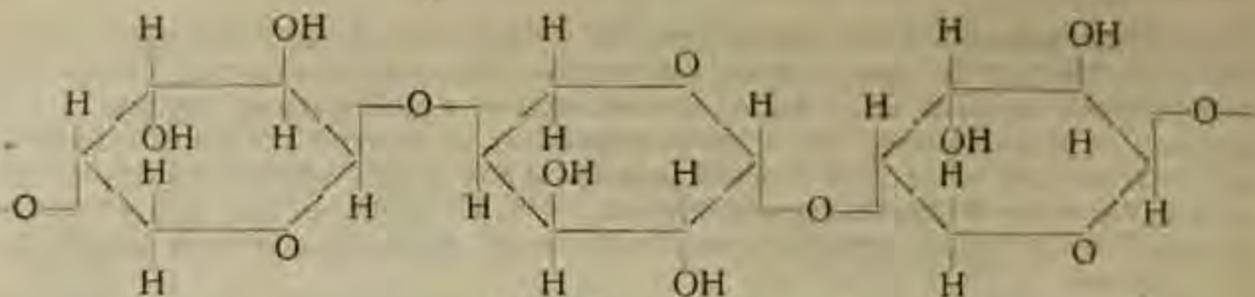
С принципиально другой точки зрения рассматривают строение пектиновых веществ К. Мейер и Марк.¹ Они подчеркивают способность пектиновых веществ связывать большие количества воды, образуя растительные слизи, и объясняют ее присутствием длинных цепей главных валентностей, содержащих большое количество групп с сильно выраженными гидрофильными свойствами (ОН и СООН). Далее они указывают на то, что характерные продукты расщепления пектиновых веществ—d-галактоза, d-галактуроновая кислота и l-арабиноза являются членами одного биологического ряда.

К. Мейер и Марк считают определения молекулярного веса тетраарабана Эрлихом неубедительными, так как при этих определениях не были введены поправки, требуемые лиофильными коллоидами, для которых необходимо учитывать сольватацию в водных растворах; без таких поправок получаются слишком низкие величины молекулярного веса. По их мнению, различные арабаны являются смесями молекул с цепями различной длины. Наличие длинных цепей доказывается и физическими свойствами растворов пектиновых веществ, их способностью вытягиваться в нити и двойным лучепреломлением этих нитей.

Такие же соображения приводят К. Мейер и Марк и против величины молекул полигалактуроновых кислот, принятых Эрлихом за тетрагалактуроновые кислоты; для кислот этих К. Мейер и Марк также принимают длинные цепи из глюкозидоподобно связанных между собою остатков галактуроновой кислоты. По этому же типу построены, по их мнению, и молекулы галактанов, входящих в состав пектиновых веществ. Все сказанное иллюстрируется следующими схематическими формулами:



¹ K. Meyer u. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 930, 216—219.



Часть цепи арабана

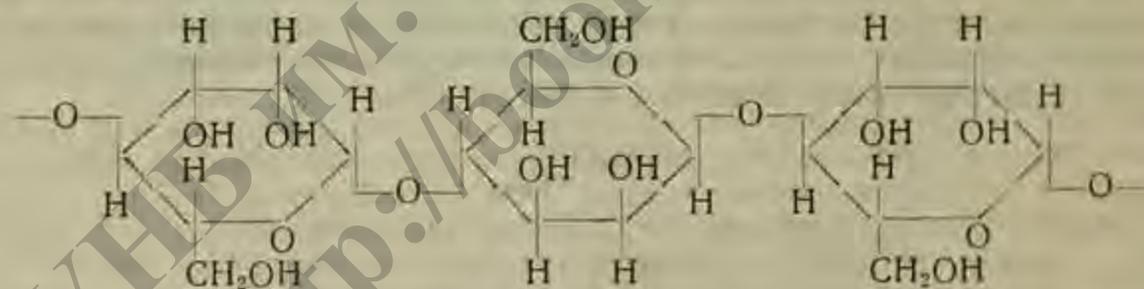
Можно допустить, что полигалактуроновые кислоты образуются в растениях в результате биологического окисления шестых атомов углерода остатков галактозы, из которых состоят цепи галактана, в карбоксильные группы. Арабан же образуется в результате энзиматического отщепления карбоксильных групп полигалактуроновых кислот в виде CO_2 .

Возможность образования арабана этим путем подтверждается опытами Лингуда,¹ который нагревал пектиновые вещества с водой под давлением до 150° и получил продукт, похожий на гемицеллюлозы и содержащий лишь 6,2% ангидридов уроновых кислот.

Несмотря, однако, на правдоподобность предположений К. Мейера и Марка, все же следует признать, что строение пектиновых веществ все еще не выяснено окончательно в данное время и что для решения этого важного вопроса требуются новые экспериментальные данные.

7) К стр. 58.—Строение маннанов

Сходство маннанов каменного ореха с целлюлозой (кристалличность, большая механическая прочность, нерастворимость в воде, способность тринитрата маннана образовывать пленки и т. п.) указывает, по мнению К. Мейера и Марка² на аналогичное строение его; они принимают существование в маннани длинных цепей главных валентностей, соединенных в мицеллы:



В пользу существования длинных цепей в молекулах маннана каменного ореха говорят также опыты Бертрана и Лабарра.³ Они подвергли этот маннан умеренному ацетолузу и изолировали из продуктов реакции, после омыления ацетатов, два новых кристаллических углевода: тетрасахарид $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21}$ и пентасахарид $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$; удельное вращение их оказалось равным $-25^\circ 20'$ и соответственно $-31^\circ 40'$ (без мутаротации); восстановительная способность их в 4,5—5 раз меньше, чем у маннозы, но после гидролиза она увеличивается в 4,5—5 раз. Криоскопическое определение молекулярного веса дало результаты, соответствующие вышеприведенным формулам. Тут можно усмотреть новое сходство с целлюлозой, при частичном гидролизе и ацетолузе которой тоже получают олигосахариды (ср. опыты Вильштеттера, Цехмейстера и Тота, стр. 555, и опыты Гесса, стр. 558).

¹ Lingood, *Biochemical Journal*, **24**, 262 (1930).

² K. Meyer и Mark, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, Leipzig, 1930, стр. 168.

³ Bertrand, Labarre, *C. r.* **185**, 1419 (1927).

Маннан дрожжей показывает большее сходство с крахмалом, чем с целлюлозой: он растворим в воде, сильно вращает вправо, содержит, следовательно, остатки α -d-маннозы.

Относительно попыток определения молекулярного веса триацетилманнана Прингсхеймом и Зейфертом (стр. 58) можно заметить то же самое, что говорится ниже (стр. 551) о непригодности криоскопического метода для определения молекулярного веса высших углеводов и их производных (в растворах в ледяной уксусной кислоте).

8) *К стр. 61.*—Нахождение маннана в растениях

Отсуки¹ изолировал резервное вещество типа гемицеллюлоз из *Amorphophallus Konjak* (Araceae); при действии на него такадиастаза получается кристаллический трисахарид, состоящий из 2 остатков d-маннозы и 1 остатка d-глюкозы, названный им левулинозой; $[\alpha]_D^{14} = -15,6^\circ$; восстановительная способность его равняется, примерно, $1/4$ восстановительной способности глюкозы. Таким образом, маннан этот имеет цепи, в состав которых входят остатки d-маннозы и d-глюкозы в соотношении 2:1 (гетерополимеризация, ср. ниже, стр. 566).

Гесс и Людтке² выделили маннан из сульфитной целлюлозы; они экстрагировали ее 8%-ым раствором NaOH, подкислили щелочной раствор уксусной кислотой (или осаждали его спиртом), при чем осаждалась смесь маннана, ксилана и целлюлозы; затем они растворяли осадок в реактиве Швейцера и осаждали меднощелочное соединение маннана прибавлением NaOH. Изолированный маннан оказался идентичным с маннаном А каменного ореха; $[\alpha]_D^{18} = -44,58^\circ$. При нейтрализации медноаммиачного раствора уксусной кислотой выделяется целлюлоза, из оставшегося раствора прибавлением метилового спирта осаждается ксилан.

Гесс отвергает существование манноцеллюлоз; по его мнению, в растительных тканях целлюлоза вообще не связана химически ни с какими другими компонентами клеточных стенок.

9) *К стр. 66.*—Молекулярный вес триацетата лишенина в ледяной уксусной кислоте

О ненадежности определений молекулярного веса триацетата лишенина криоскопическим путем в ледяной уксусной кислоте—см. ниже, стр. 551.

10) *К стр. 69.*—Расщепление хитина

Успехи, достигнутые за последние годы в химии целлюлозы, значительно оживили интерес к хитину; к нему были применены методы расщепления, уже зарекомендовавшие себя при исследовании целлюлозы, при чем были получены весьма интересные результаты.

Каррер³ исследовал энзиматический гидролиз хитина при действии сока улиток, содержащего энзиму хитиназу; в результате был изолирован, с выходом в 80%, кристаллический N-ацетилглюкозамин, идентичный с продуктом Френкеля и Келли, полученным ими при гидролизе хитина серной кислотой. По наблюдениям Каррера процесс энзиматического гидролиза протекает одинаково с препаратами животного и растительного хитина—новое подтверждение идентичности хитина обоих происхождений.

Хитозан, получаемый действием концентрированных щелочей на хитин, тоже разрушается энзимою улиток; получается аморфный бесцветный порошок с молекулярным весом, соответствующим три-или тетраглюкозамину, очень устойчивый к действию кислот.

Цехмейстер и Тот⁴ подвергли хитин гидролизу сверхконцентрированной соляной кислотой (15 часов при 20°) и изолировали из продуктов

¹ Ohtsuki, *C* 1928, 11, 1105.

² K. Hess, Lüdtke, *A.* 466, 18 (1928).

³ Karrer, Hofmann, *Helv.* 12, 616; Karrer, François, *ibid.* 986 (1929); Karrer, White, *Helv.* 13, 1071 (1930).

⁴ Zechmeister, Toth, *Ber.* 64, 2028 (1931).

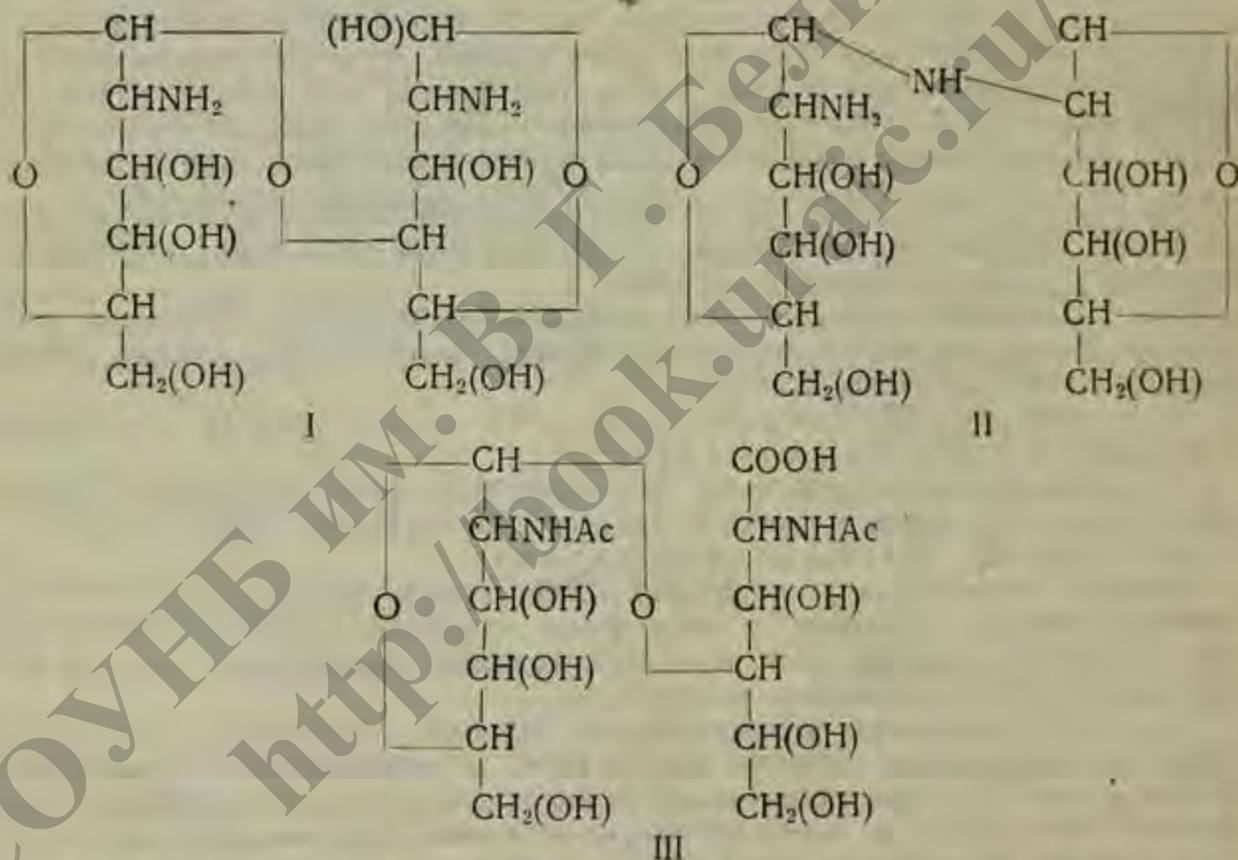
реакции 25% ацетилглюкозамина, 60% средних фракций и 15% веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в разбавленных кислотах. Им удалось получить из средних фракций, ацелированием в пиридине, кристаллические ацетаты; из них низшим продуктом (выход несколько грамм из 100 г хитина) оказался октаацетат биозы, вероятно идентичный с хитобиозой Бергманна (см. ниже).

Бергманн¹ получил ацетоллизом хитина дисахарид, названный им хитобиозой и состоящий из 2 остатков d-глюкозамина. Октаацетат хитобиозы имеет т. пл. 289°, $[\alpha]_D = +59^\circ$, иодное число = 31,6.

Из двух возможных формул хитобиозы (I) и (II) Бергманн считает более вероятной (I), так как при исчерпывающем ацелировании хитобиоза воспринимает лишь 8 ацетильных групп, а не 9.

При омылении октаацетата разбавлением щелочами отщепляются 6 ацетильных групп, две же остаются—они связаны очевидно с азотом (находятся в аминогруппах формулы I).

Октаацетат хитобиозы имеет альдегидную группу—при действии на него иодом в присутствии NaOH образуется диацетат хитобионовой кислоты (III):



Таким образом, хитобиоза построена аналогично целлобиозе и мальтозе, что является подтверждением взглядов К. Мейера и Марка на строение хитина (см. ниже).

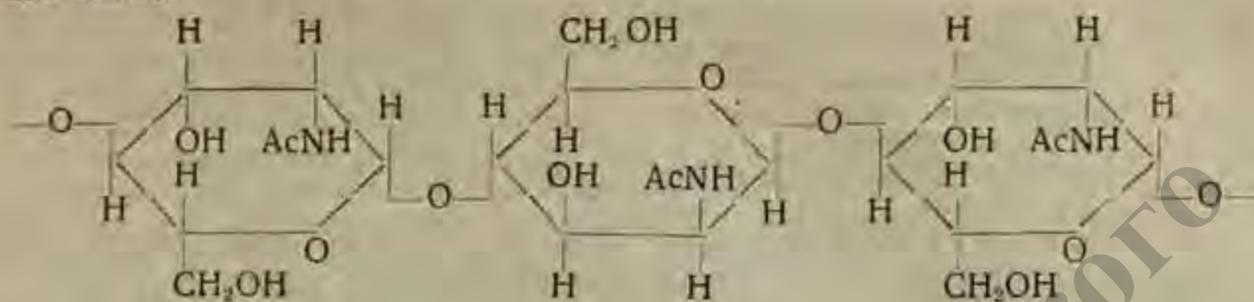
11) К стр. 70.—Строение хитина

К. Мейер и Марк² принимают, что хитин построен аналогично целлюлозе; молекулы его имеют вид длинных цепей, состоящих из пиродных остатков глюкозамина, которые соединены друг с другом глюкозидоподобно кислородными мостиками, а не посредством групп NH, как это предполагал Каррер. В пользу такого строения говорят следующие факты: 1) образование ацетил-

¹ Bergmann, Zervas, Silberweit, Naturwiss. 19, 20 (1931); Ber. 64, 2436 (1931).

² К. Meyer и Mark, Ber. 61, 1936 (1928); Z. angew. 41, 935 (1929); Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, 170.

глюкозамина при энзиматическом и кислотном гидролизе хитина (см. выше); 2) рентгенограммы, указывающие на волокнистую структуру хитина с главным периодом = 10,4 Å, т. е. приблизительно таким же, какой показывает целлюлоза.



Мицеллы хитина, по мнению К. Мейера и Марка, такой же величины, как у целлюлозы, и состоят из 1000—2000 остатков ацетилированного глюкозамина.

Приготовленный обычным способом хитин дает рентгенограммы, указывающие на беспорядочное расположение кристаллитов (кольца Дебай-Шеррера); если же изолировать отдельные слои хитинового панцыря (жуков и др.) обработкою смесью глицерина с 25% соляной кислоты, то получают рентгенограммы свойственные волокнам; растительный хитин дает такие же рентгенограммы. Элементарный параллелепипед хитина гексагональной системы и имеет объем = 4280 Å³, что соответствует 18 остаткам ацетилированного ангидрида глюкозамина. Кристалличность хитина сказывается также в его способности двойного лучепреломления, см. Möhring, Koll. V. 23, 162, S. 1926, 11, 2532.

12) К стр. 98.—Образование пирокатехина и протокатеховой кислоты при сплавлении лигнина с едким кали

По опытам Фрейденберга¹ при сплавлении лигнина с едким кали образуется не больше 9—10% протокатеховой кислоты и лишь следы пирокатехина.

13) К стр. 106.—Отделение лигнина с помощью фенолов

Ведекинд и Кац² исследовали физические и химические свойства ацетилированного (и метилированного) феноллигнина, который оказался легко растворимым в различных органических растворителях; при охлаждении горячего спиртового раствора он выделяется, повидимому, в кристаллах, но рентгеноскопическое исследование указывает на его аморфность. В ледяной уксусной кислоте получается при низких концентрациях (0,5%) кажущийся молекулярный вес 250—270, при больших концентрациях молекулярный вес увеличивается; в феноле кажущийся молекулярный вес = 1850; в хлороформе, бромформе, ацетоне, спирте получают типичные коллоидальные растворы. Ведекинд и Кац объясняют образование феноллигнина присоединением 2 молекул фенола к двум двойным связям молекулы лигнина и формулируют этот процесс, пользуясь структурной формулой лигнина, предложенной Ионасом,³ которую мы, однако, не приводим, ввиду ее проблематичности и громоздкости.

Ведекинд и Кац изучали мономолекулярные пленки, получаемые при выливании растворов (в хлороформе или бензоле) ацетилированного и метилированного феноллигнина и ацетилированного резорцинлигнина на поверхность воды и получили при этом следующие результаты:

¹ Freudenberg, Harder, Market, Ber. 61, 1760 (1928).

² Wedekind, Katz, Ber. 62, 1172 (1929).

³ Jonas, P. F. 26, 221 (1928).

Самое интересное то, что нитролигнин получается в кристаллическом виде—это первое производное лигнина, которое удалось получить в кристаллах. Полученные препараты нитролигнина, повидимому, однородны—на это указывают результаты дробного осаждения спиртового раствора; при охлаждении фильтрата, полученного после обработки сосновой древесины спиртовым раствором HNO_3 , выделяются желтые кристаллы нитролигнина, из маточного раствора водой осаждаются новые порции нитролигнина, причем состав отдельных фракций один и тот же. Анализ нитролигнина указывает на содержание в нем 3,3—3,7% N и 9—10% (OCH_3). Что тут действительно имеется настоящее нитросоединение ароматического ряда доказывается тем, что при восстановлении нитролигнина с помощью TiCl_3 получается аминолигнин, который, однако, не удается диазотировать.

При дальнейшем нитровании нитролигнина новые нитрогруппы в него не вступают. Ароматический характер его подтверждается еще тем, что при омылении метоксильных групп получается продукт, обладающий свойствами нитрофенолов. Так как различные растительные материалы дают при нитровании различные продукты, то Кюршнер принимает существование различного лигнина.

При нитровании палисандрового дерева получается нитролигнин, содержащий 15,6% NO_2 , соснового дерева—11,4%, пихты—11%, березы—9,81%.

При изучении действия брома на лигнин Фрейденберг¹ нашел, что имеет место реакция замещения, а не присоединения; сходно ведет себя кониферилловый спирт. Действие HJ указывает на ароматическую связь метоксильных групп (ароматически связанные метоксилы отщепляются медленнее, чем алифатические). Если принять во внимание содержание кислорода в лигнине, то можно вычислить, что углеводород, лежащий в его основе, имеет состав, соответствующий C_8H_8 , что указывает на присутствие ароматического ядра. Высокий показатель светопреломления, равный 1,61, тоже указывает на его ароматический характер.

Далее Фрейденберг² обнаружил у лигнина способность меркурироваться; реакция эта вполне характерна для соединений ароматического ряда (реакция Димрота):



Оказалось, что при меркурировании лигнина на каждый метоксил его вступает $\frac{3}{4}$ эквивалента HgOOCCH_3 ; остаток HgOOCCH_3 может быть количественно замещен J. Нитролигнин тоже меркурируется, при чем на 1 нитрогруппу вступает 0,7 атома Hg. Содержание метоксильных групп лигнина сохраняется при его меркурировании.

По наблюдениям Фрейденберга в лигнине почти совершенно отсутствуют двойные связи алифатического характера: при действии $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$ число присоединяющихся ацетильных групп составляет всего 5,6%, что соответствует наличию одной двойной связи на 7—8 кониферилловых групп.

Наиболее глубоко и полно разработан в последнее время чрезвычайно трудный вопрос о строении лигнина Фрейденбергом. О трудностях получения чистых и однородных препаратов лигнина достаточно сказано в изложении Гесса, так что останавливаться на этом мы не будем; отметим только, что и по сей день не удалось еще изолировать из растительных материалов химически чистый лигнин, притом тот лигнин, который содержится в стенках растительных клеток (первичный лигнин).

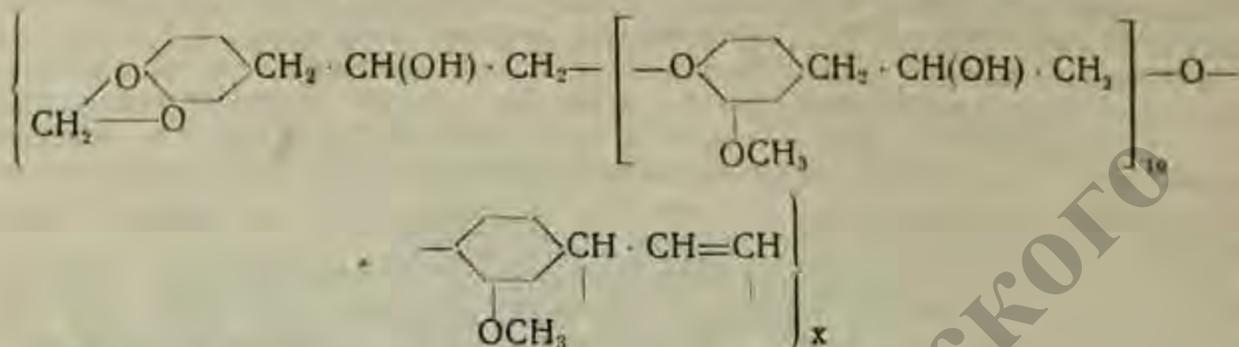
Но раз мы не имеем в руках химически чистых препаратов лигнина, то ясно, что все результаты анализов не имеют абсолютного значения и позволяют судить лишь о приблизительном составе лигнина. При настоящем

¹ Freudenberg, Belz, Niemann, Ber. 62, 1555 (1929).

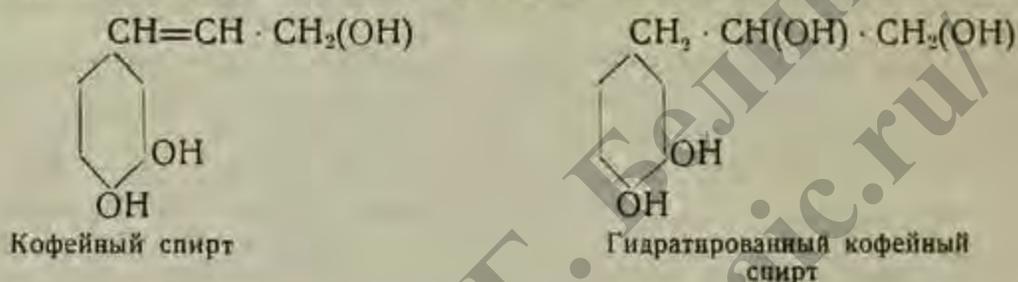
² Freudenberg, Sohns, Dürr, Niemann, Cell. 12, 263 (1931).

уровне наших знаний можно говорить лишь о самом принципе построения молекул лигнина, но не о деталях его структуры.

Учитывая все наиболее достоверные данные о физических и химических свойствах лигнина, Фрейденберг приходит к следующей схеме:

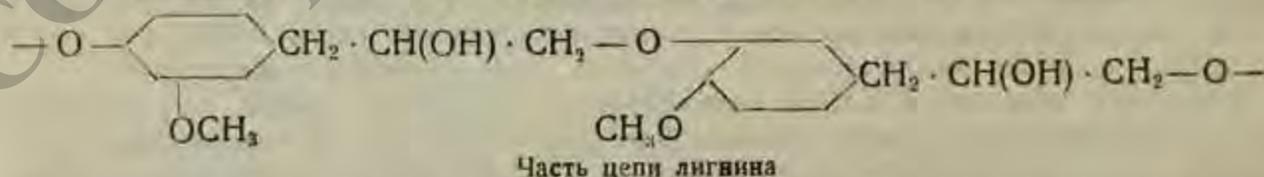


В основе лигнина лежит гидратированный кофейный спирт:



Как показывает схема, основная цепь лигнина состоит из 11 остатков гидратированного кофейного спирта и одного остатка дегидратированного кофейного спирта. Конечная ненасыщенная боковая цепь дает возможность образоваться, путем полимеризации, большим комплексам; если коэффициент полимеризации $x = 20-25$, то молекулярный вес лигнина достигает, примерно, 50 000, т. е. лигнин принадлежит к числу высокомолекулярных природных веществ, что подтверждается всеми его физическими и химическими свойствами. Длина цепи из 12 остатков кофейного спирта $= 100 \text{ \AA}$, т. е. основная цепь лигнина в несколько раз короче мицелл целлюлозы.

В вышеприведенной схеме эфирная связь между отдельными молекулами кофейного спирта находится в *p*-положении по отношению к боковой цепи, но Фрейденберг допускает связь и в *m*-положении; наряду с кониферильными группами в лигнине присутствуют, вероятно, и изокониферильные группы (дериваты изованилина). От такой незакономерности и от нарушения симметричности строения зависит, вероятно, аморфный характер лигнина



Результаты анализов препаратов лигнина довольно хорошо соответствуют вышеприведенной формуле Фрейденберга, принимая во внимание, что вообще нет гарантии чистоты препаратов лигнина (содержание золы в нем).

	% С	% Н	% (OCH ₃)	% (OH)	% CH ₂ O	Двойн. связи
Теоретич. содержание, соответствующее формуле C ₁₀₀ H ₁₂₆ O ₂₅	67,3	6,5	15,9	8,7	1,5	1,2
Результаты анализа	66,0	6,0	16,5	9,5	1,2	7,1

Что касается роли лигнина в построении клеточных стенок, то Фрейденберг принимает, что средняя пластинка состоит почти целиком из лигнина, первичный же и вторичный слои содержат 30% лигнина, 50% целлюлозы и 20% гемицеллюлоз, при чем лигнин средней пластинки одинаков с лигнином первичного и вторичного слоев—в осенней древесине преобладает вторичный слой, но состав лигнина такой же, что и в весенней древесине.

После удаления углеводов, как показывает гистологическое изучение тканей ели, лигнин сохраняет вид клеток, но объем их уменьшается. Так как лигнин составляет по весу всего лишь $\frac{1}{3}$ часть древесины, то остается очень рыхлая ткань; она смачивается очень хорошо и впитывает в себя жидкости, но не набухает в них.

Оставшийся после удаления целлюлозы лигнин показывает слабое двойное лучепреломление, обусловленное, однако, не анизотропностью лигнина (лигнин изотропен, так как аморфен), а формой пустот—лигнин является как бы негативом целлюлозы; после удаления ее остаются правильно расположенные длинные пустоты, в которых раньше находились мицеллярные ряды целлюлозы. Таким образом разъясняются противоречия между данными Фрея,¹ который считал лигнин изотропным, и данными Фухса,² по наблюдениям которого лигнин анизотропен. Мы имеем здесь дело с двойным лучепреломлением, зависящим от формы (Formdoppelbrechung).

Фрейденберг уподобляет лигнин войлочной пластинке, плотность которой наибольшая в средней пластинке клеточных стенок и затем она убывает постепенно по направлению к внутриклеточному пространству. Лигниновые цепи подобно войлоку окружают мицеллярные ряды (толщиною в 10 мицелл, т. е. $10 \times 60 \text{ \AA}$). Фрейденберг подобно Гессу отвергает наличие химической связи между лигнином и целлюлозой; цемент, механически связывающий их, служат студенистые гемицеллюлозы.

Относительно других многочисленных новых работ по химии лигнина мы ограничиваемся лишь ссылкой на оригинальную литературу.³

16) К стр. 134—Ультрафиолетовые спектры поглощения лигнина.

В новейшее время Герцог и Гильмер⁴ подвергли ультрафиолетовые спектры поглощения лигнина более тщательному изучению. Они исследовали при этом 11 образцов лигнина, полученных из различных растений, и сравнили их спектры поглощения со спектрами поглощения 60 ароматических соединений. Оказалось, что главный максимум поглощения лигнина пихты соответствует длине волны в 282—280 μ , сосны — 280 μ , льна — 279 μ , ржаной соломы — 278—276 μ , джута — 275 μ , мха — 274 μ ; таким образом максимум поглощения передвигается в направлении более коротких волн в последовательности: лигнин хвойных → лигнин травянистых → лигнин лиственных растений. В параллель с этим можно поставить тот факт, что при сравнении ультрафиолетовых спектров поглощения фенолов оказывается, что максимум погло-

¹ Frey, J. Bot. 65, 195 (1926).

² Fuchs, Bio. 192, 165 (1928).

³ См., напр., работы Класона о строении лигнина: Ber. 62, 635 и 2523 (1929); 63, 792, 912, 1548 и 1983 (1930); 64, 2733 (1931). Hägglund, Klingstedt, C. 1930, 1, 37 (ультрафиолетовые спектры поглощения лигнина). Rassow, Zickmann, J. pr. (2) 123, 189 (1929) (характерные цветные реакции на лигнин). Freudenberg, Harder, Market, Ber. 61, 1760 (1928) (изолирование лигнина из древесины кипячением с 1%-й серной кислотой с последующей обработкой реактивом Швейцера). Friedrich, C. 1928, II, 1077 (изолирование лигнина из древесины обработкою уксусной кислотой, содержащей 3% HCl). Herzog, Hilmer, Ber. 62, 1601 (1929) (получение лигнина из соломы с помощью 2%-го раствора NaOH). Holmberg, C. 1928 II 1578 (алкоголизы древесины и действие меркаптанов и тиогликолевой кислоты). Suida, Titsch, Ber. 61, 1599 (1928); M 53/54, 687 (1929) и Horn, Ber. 61, 2542 (1928) (ацетилирование буковой древесины и расщепление ее). Fuchs, Horn, Ber. 61, 2197 (1928) (действие брома на ацетилированную буковую древесину). Wasek, Ber. 63, 282 и 2984 (1930) (метилирование буковой древесины и расщепление ее). Friedrich, Salzberger, M. 53/54, 989 (1929) (состав экстрагируемой смолы, сходный с составом лигнина). Phillips, Am. Soc. 51, 2420 (1929) и 53, 768 (1931) (перегонка лигнина с Эл-палью).

⁴ Herzog, Hilmer, Ber. 64, 1288 (1931).

щения передвигается в сторону более коротких волн при переходе от двузначных к однозначным и трехзначным фенолам. Фрейденберг указывает на возможность того, что в основе лигнина различных растений лежат различные фенолы. По Класону в состав лигнина хвойных пород входит протокатеховая кислота, в состав же лигнина соломы и лиственных деревьев — галловая кислота. Другая возможная причина перемещения максимума поглощения — увеличение молекулярного веса вследствие вхождения групп, не обладающих специфической поглощающей способностью по отношению к ультрафиолетовым лучам.

Сравнение спектров поглощения 11 образцов лигнина дает право считать, по мнению Герцога и Гильмера, что лигнин обладает характерным спектром поглощения; за стандартный они принимают спектр алкаллигнина из ржаной соломы. Линия 276 характерна для производных бензола; другая сильная полоса поглощения (у лигнинсульфоновой кислоты) 233 тоже характерна для соединений ароматического ряда; Герцог и Гильмер приходят к выводу, что в основе лигнина лежат двух- и трехзначные фенолы, отчасти метилированные, с боковыми цепями, которые или насыщены, или же содержат двойные связи, но не конъюгированные с ядром; свободные альдегидные или кетонные группы отсутствуют, но возможны боковые цепи типа гликолей, оксидов и эфиров. В общем возможны, ввиду сходства спектров поглощения лигнина и соответствующих ароматических соединений, следующие боковые цепи: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$; $-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$; $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}-\text{CH}_2$.

Легко видеть, что формула лигнина, предложенная Фрейденбергом и приведенная на стр. 530, удовлетворяет в общих чертах этим выводам Герцога и Гильмера.

17) К стр. 143.—Азотистые вещества

Гесс, Михель и Рейх¹ нашли, что после полного ацетоллиза хлопка бромистым ацетилем и НВг остается азотистое вещество, содержащее 6,1% N. Авторы предполагают, что именно оно является носителем золы волокон. По их наблюдениям различные сорта хлопка содержат 0,035% N после отбели и обработки разбавленными щелочами.

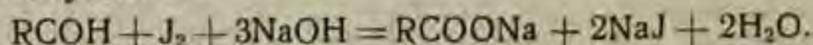
18) К стр. 168.—Определение лигнина

Ноль² предложил ускоренный метод определения лигнина в технической целлюлозе; ему удалось сократить время осахаривания целлюлозы 78% серной кислотой до 4 минут предварительной обработкой тщательно измельченной целлюлозы диметиланилином.

19) К стр. 171.—Определение иодного числа

С 1930 г. начинает в употребление определение так называемого иодного числа, служащего, с одной стороны, для определения альдегидных групп в продуктах гидролиза целлюлозы и молекулярного веса этих продуктов и, с другой стороны, для характеристики технических целлюлоз, вместо медного числа.

Определение это, предложенное Бергманном и Махемером³, основывается на известном способе иодометрического определения альдоз Вильштеттера и Шуделя:⁴



¹ Hess, Michael, Reich, A. 466, 73 (1928)

² Noll, Wchbl. P. F. 62, 474; Zellstoff u. Papier, 11, 409 (1931); C. 1931, 11, 657.

³ Bergmann, Machemer, Ber. 63, 316 и 2304 (1930).

⁴ Willstätter, Schudel, Ber. 51, 780 (1918). По мнению Гесса [Hess, Dzlangel, Maas, Ber. 63, 1922 (1930)] иодные числа не могут служить основой для определения молекулярного веса продуктов деструкции целлюлозы, так как препараты эти неоднородны и являются сложными смесями восстанавливающих веществ с веществами, не обладающими такой способностью; кроме того, отсутствует условие равномерного и полного реагирования нерастворимой части и коллоидально растворенной фазы. Из числа восстанавливающих веществ препараты упорно удерживают, например, целлобиозу. Гесс сравнивает действие иода в щелочном растворе с реакциями обра-

В приложении к целлюлозе и продуктам ее гидролиза способ этот имеет определенные преимущества перед методом медных чисел, так как реакция с иодом идет в стехиометрических соотношениях, согласно вышеприведенному уравнению; этого нельзя сказать про взаимодействие с фелинговой жидкостью, при котором количество осажденной закиси меди зависит от внешних условий реакций, к чему присоединяются еще неточности, возникающие от деструкции целлюлозы при кипячении со щелочным раствором, от самовосстановления фелинговой жидкости и т. д.

Иодное число (JZ) = объему 0,1 н. раствора иода (в $см^3$) на 1 г исследуемого препарата: молекулярный вес $= \frac{20000}{JZ}$; с моносахаридами и дисахаридами, обладающими активной альдегидной группой (т. е. типа мальтозы), получают в результате нормальные молекулярные веса.

Штаудингер¹ таким образом оценивает принципиальную возможность определения молекулярного веса по методу определения концевых групп (в данном случае — альдегидных): „этот способ пригоден только в тех случаях, когда имеется полимерно-гомологический ряд соединений, построенных по одинаковому плану, и для низших членов этого ряда доказано экспериментальным путем, что молекулярный вес, определенный криоскопически, совпадает с молекулярным весом, найденным химическим путем по способу определения конечных групп. В случае продуктов деструкции целлюлозы и ее производных это условие, повидимому, соблюдено и поэтому метод иодных чисел имеет несомненную ценность, хотя и сопряжен с различными экспериментальными затруднениями.“² О практических применениях метода иодных чисел для определения молекулярного веса будет упомянуто ниже (при биозане и при работах Штаудингера).

В результате определений иодных чисел различных технических целлюлоз Бергманн и Махемер получили данные, сведенные в таблицу (см. стр. 534).

При рассмотрении этой таблицы можно заметить, что: 1) уже через 1½ часа достигается приближение иодных чисел к конечному значению (при увеличении продолжительности воздействия сверх 4 часов иодные числа уже не увеличиваются), 2) иодные числа уменьшаются после отбелки, вероятно, вследствие окисления альдегидных групп, 3) мерсеризация сопровождается уменьшением иодных чисел; даже чрезмерно мерсеризованная целлюлоза, несмотря на ее механическую непрочность и большое содержание веществ, растворимых в щелочах, имеет иодное число не больше, чем сульфитная целлюлоза, предназначенная для искусственного шелка, 4) сульфитная целлюлоза, предназначенная для искусственного шелка, выгодно отличается от других сортов технической целлюлозы малым иодным числом, 5) замечательно, что различные образцы ацетилцеллюлозы с различной вязкостью обладают почти одинаковыми иодными числами — это указывает, повидимому, на то, что средняя длина цепей их примерно одинакова (противоречие с выводами Штаудингера, см. ниже, стр. 565).

20) К стр. 175 — Поляриметрическое исследование препаратов целлюлозы

Гесс и Любич³ описывают уточненный метод характеристики целлюлозных препаратов по их вращательной способности в медноаммиачных растворах. Для получения точных результатов необходимо соблюдение следующей предосторожности: требуется полное исключение доступа воздуха во время

звания оксидцеллюлозы, механизм которых все еще неясен и которые ведут к быстрому образованию низкомолекулярных продуктов расщепления.

Данные второй цитированной нами работы Бергманна и Махемера не подтверждают, однако, этих возражений Гесса.

¹ Staudinger, Koll. Z. 54, 132 (1931).

² Об определении иодных чисел ацетилцеллюлозы — см. также работу Рымашевская, Искусственное волокно, 1931 г., № 9, стр. 2 и № 10, стр. 3.

³ Hess, Lubitsch, A. 466, 1 (1928).

М а т е р и а л	Иодное число (JZ)		
	Через % час.	Через 1½ ч.	Через 4 ч.
Егип. небелен. хлопок	1,27	1,45	1,74
Америк.	0,85	1,10	—
„ отбелен.	0,49	0,61	0,76
Рами	0,50	—	0,70
Хлопок для стандартной целлюлозы	—	0,06	2,22
Станд. целлюлоза (по Гибберту)	—	0,40	—
Хлопчатобумажн. пряжа отбелен.	0,36	2,46	0,53
Мерсериз. хлопок, содержащий 2% веществ, ра- створимых в щелочи	0,28	0,43	0,57
Перемерсеризованная целлюлоза, содерж. 12% вещ. раств. в щелочи	0,82	1,12	1,39
Сульфитн. целлюлоза Ное с h'a, наполовину отбел.	0,90	1,17	1,23
То же, небелен. мягк.	2,06	2,29	2,56
„ „ жестк.	4,27	4,33	4,39
„ „ сильно отбелен.	1,87	2,32	2,39
Она же, после обработки 5-н. NaOH в теч. 24 ч. и кипячения с равбавл. NaOH и затем с водой	—	7,04	7,11
Она же, после кипяч. со смоляным мылом	—	6,11	6,71
Она же после отбелки	—	3,10	3,20
Сульф. целлюлоза I для иск. шелка	0,84	1,17	—
„ „ II „ „ „	0,83	1,20	—
„ „ III „ „ „	0,82	1,17	—
„ „ IV „ „ „	0,94	1,22	1,45
Фильтров. бумага Шлейхера и Шюлля № 595	0,57	0,83	1,04
То же, № 575	0,81	1,05	1,28
„ „ № 588	0,50	0,67	0,89
Иск. шелк Кюттнера	1,20	1,56	1,69
То же, Бемберга	0,60	0,69	0,79
„ „ Гермингауза, вискозный	1,23	1,48	—
Целлит (I. G. Farbenindustrie)	0,83	0,98	1,15
Ацетилцеллюлоза I, раств. в ацетоне, по Эйхен- грюну-Майльсу, сод. 52,7% укс. к.	0,70	0,97	1,06
То же II, мало вязк., сод. 54% уксусн. кисл.	0,83	1,14	1,24
То же III, оч. вязк., сод. 53,9% уксусн. кисл.	0,56	0,88	1,11
Пергаментная бумага	2,49	3,22	3,86
Пергаментная бумага	3,83	4,03	4,67

растворения, фильтрования и наполнения трубки. Для сравнения применяется стандартная целлюлоза, полученная омылением перекристаллизованного целлита. Ошибка метода меньше $\pm 1\%$.

Основная концентрация растворов: по 4 мг моля меди и целлюлозы в 100 см³, температура 19°. Кривая хлопка отклоняется от кривой стандартной целлюлозы на 1%, кривая обыкновенной сульфитной целлюлозы — на 7,7%, очищенной — на 3,7%. Примесь посторонних веществ в целлюлозе не оказывает заметного влияния на форму кривой, влияет лишь на абсолютную величину вращательной способности. Для суждения о чистоте целлюлозных препаратов часто бывает достаточным сделать всего одно определение вращательной способности, процентное отклонение ее от соответствующей вращательной способности стандартной целлюлозы является уже мерою примеси маннана и ксилана.

Комаревский¹ применил поляриметрический метод для определения содержания целлюлозы в торфе.

¹ Z. Angew. 42, 336 (1929).

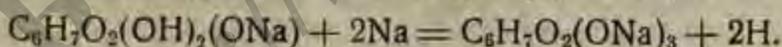
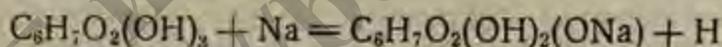
21) К стр. 181.—Алкалицеллюлоза

За последние три года появилось несколько новых работ относительно состава алкалицеллюлозы. Рассов¹ изолировал и анализировал алкалицеллюлозу, чтобы решить, какой состав имеет она: $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ (теоретическое содержание С—39,54%, Н—5,81%, Na—6,32%) или $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ (теоретическое содержание С—41,60%, Н—5,53%, Na—6,65%). Он промывал отжатую алкалицеллюлозу абсолютным спиртом до тех пор, пока промывной спирт почти переставал вымывать NaOH (на 25 см³—1 капля 0,1-норм. HCl, индикатор—ализариновая желтая, более чувствительная, чем фенолфталеин), появляющийся в промывном спирте уже вследствие алкоголиза алкалицеллюлозы. Анализ показал, что состав алкалицеллюлозы ближе подходит к формуле $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$, т. е. соответствует комплексному соединению $[Na(C_6H_{10}O_5)_2](OH)$. Опыты с другими поглотителями (древесным углем, асбестом, стеклянной ватой) показали, что при их применении не наблюдается сколько-нибудь заметного фиксирования NaOH. Этот факт является новым подтверждением существования химической связи NaOH с целлюлозой в алкалицеллюлозе.

Гибберт и Персивал² тоже анализировали алкалицеллюлозу, промытую спиртом и высушенную в вакууме над P_2O_5 и получили результаты, указывающие на существование равновесия:



Чрезвычайно большой интерес представляет работа американских химиков Гуссея и Шеррера.³ Они действовали на целлюлозу раствором металлического натрия в жидком аммиаке и измеряли количество (объем) выделяющегося водорода. Оказалось, что очень быстро (в течение 2—4 минут) выделяется один атом водорода на группу $C_6H_{10}O_5$ и образуется вещество со свойствами алкалицеллюлозы; при долгом действии избытка натрия (через 300—400 минут) выделяются второй и третий атом водорода. Продукт имеет свойства обычной алкалицеллюлозы, например, реагирует с CS_2 , полученный ксантогенат вполне растворим в воде и в щелочах и т. д. Таким образом, целлюлоза реагирует, как трехзначный спирт:



Это решает вопрос о строении алкалицеллюлозы по типу настоящих алкоголятов, а не комплексных оснований.

Результаты эти как бы противоречат обычной формулировке алкалицеллюлозы как $C_{12}H_{20}O_{10}NaOH$. Следует заметить, однако, что раствор металлического натрия в жидком аммиаке должен реагировать несравненно энергичнее, чем водный раствор NaOH, при применении которого неизбежны гидролиз и установление химического равновесия; в случае же металлического натрия вода совершенно отсутствует и реакция идет до конца. Точно такое же явление наблюдается и со спиртами:



Что же касается наблюдаемого соотношения в алкалицеллюлозе 1 молекулы NaOH (или 1 атома Na) на 2 группы $C_6H_{10}O_5$, то это объясняется мицеллярным строением целлюлозы, при котором примерно лишь половина глюкозид-

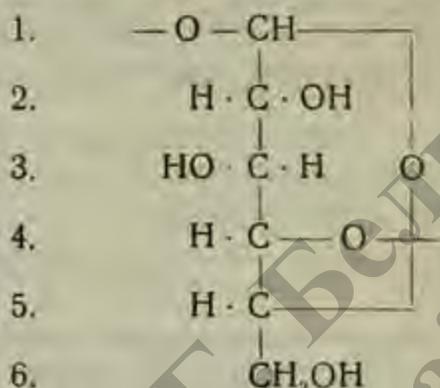
¹ Rassow, Wolf, Ber. 52, 2949 (1929); Rassow, Schwarze, P. F. 28, 693, 746, 832, 869; 29, 34, 56 (1930).

² Hibbert, Percival, Cuthbertson, Am. Soc. 52, 3257 (1930).

³ Hussey, Scherrer, Am. Soc. 53, 2344 (1931).

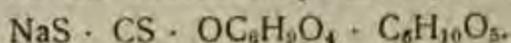
ных цепей находится на поверхности мицелл, внутренние же цепи в значительной мере защищены от действия NaOH (К. Мейер и Марк); защита эта, однако, лишь относительная и эффективность ее зависит от внешних условий и от состояния самой целлюлозы, что явствует уже из расходящихся данных различных исследователей относительно состава алкалицеллюлозы (ср., например, вышеприведенные опыты Рассова и Гибберта).

Из опытов Гуссея и Шеррера, так же как и их прежних исследований алкалицеллюлозы, следует, что один из 3 гидроксил в остатке $C_6H_{10}O_5$ более активен и более способен к реакциям, чем два остальных; является вопрос, какой же именно гидроксил играет эту роль. Из трех (ОН) каждого глюкозного остатка, из которых состоит цепь целлюлозы, два (у второго и третьего атомов углерода) имеют характер вторичных спиртовых гидроксидов, а третий (у шестого атома углерода) принадлежит первичной спиртовой группе:



Вообще же мы знаем, что первичные спирты гораздо более способны ко многим химическим реакциям, чем вторичные (ср., например, скорости этерификации первичных и вторичных спиртов кислотами — классические опыты Меньшуткина 1879 г.), поэтому можно думать, что в образовании алкалицеллюлозы участвует гидроксил, стоящий у шестого атома углерода. Большая реакционная способность именно этого гидроксила вытекает хотя бы из известных опытов Гельфериха,¹ который нашел, что при действии трифенилхлорметана на моно- и полисахариды тритиловый остаток вступает всегда именно в первичную спиртовую группу. Другие соображения тоже говорят в пользу большей реакционной способности именно этого гидроксила: среди природных полисахаридов нет ни одного, у которого глюкозидная связь остатков моноз осуществлялась бы за счет гидроксидов, стоящих у второго или третьего атомов углерода, и наблюдаются лишь связи (1,4) или (1,6); точно также при действии ацетохлоргалактозы на щелочной раствор глюкозы получается по данным Э. Фишера и Армстронга,² мелибиоза (связь 1,6) по данным Шлюбаха и Раухенберга³ — лактоза (связь 1,4). В случае целлюлозы гидроксил у четвертого атома углерода уже замещен эфирным кислородным мостиком, но свободным остается (ОН) у шестого атома углерода. По всем этим соображениям можно считать наиболее вероятным участие именно этого гидроксила в образовании алкалицеллюлозы.

Этому противоречат как будто результаты опытов Лизера,⁴ который подверг изучению чистый ксантогенат целлюлозы, полученный промывкою абсолютным метиловым спиртом сырого ксантогената, полученного из хлопка и сохранившего волокнистую структуру; метиловый спирт удаляет все примеси (различные сернистые соединения и избыток NaOH). Анализ ксантогената указывает на его состав, соответствующий формуле



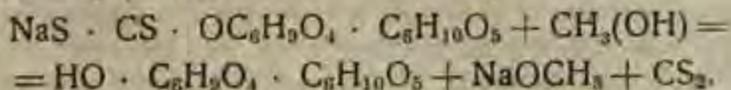
¹ Hefferich, Z. Angew. 41, 871 (1928).

² E. Fischer, Armstrong, Ber. 35, 3145 (1902).

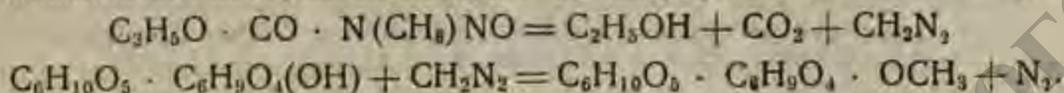
³ Schlubach, Rauchenberger, Ber. 58, 1184 (1925); 59, 2102 (1921).

⁴ Lieser, Cell. 10, 156 (1929); A. 470, 104 (1929); 483, 132 (1930).

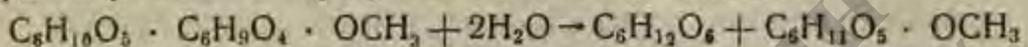
К такому ксантогенату, взвешенному в холодном метиловом спирте, он прибавлял, при перемешивании, избыток нитрозометилуретана $C_2H_5O \cdot CO \cdot N(CH_3)NO$. Ксантогенат постепенно распадается с образованием CS_2 и $NaOCH_3$ (вследствие алкоголиза):



При действии метилата натрия нитрозометилуретан разлагается, и получается диазометан, который метилирует регенерированную целлюлозу:



Через 4—5 часов с почти количественным выходом образуется монометилдицеллюлоза (по терминологии Лизера), сохраняющая волокнистую структуру. При гидролизе ее образуются глюкоза и монометилглюкоза:



Глюкоза сбраживается дрожжами, остающаяся монометилглюкоза (сироп) оказалась 2-монометилглюкозой, так как она дает фенилгидразон, идентичный с фенилгидразоном 2-монометилглюкозы, озаона же не получается. Отсюда Лизер делает вывод, что при образовании ксантогената остаток дитиоугольной кислоты вступает ко второму атому углерода и в алкалицеллюлозе стоит у этого же С, так как, по его предположению, диазометан метилирует именно тот гидроксил, который освобождается при алкоголизе ксантогената.

Этот вывод Лизера дискредитируется однако тем, что самый метод его определения положения метильной группы в монометилглюкозе оказался ошибочным: настоящая 2-монометилглюкоза дает фенилозазон с отщеплением метильной группы (Brigl, Schinle, Ber. 62, 1716 (1929), кроме того, она кристаллична (Pacsu, Ber. 58, 1455 (1925); 65, 51 (1932), тогда как продукт Лизера — сироп. Кроме того, неясно, почему диазометан должен реагировать именно с тем гидроксильной группой, который освобождается — он может действовать и на другие гидроксильные группы, содержащиеся в целлюлозных цепях.

Во второй своей работе Лизер получил при ацетолизе своей монометилцеллюлозы не гептаацетат монометилцеллюлозы, как этого следовало ожидать, а октаацетат целлобиозы (с выходом в 44,7%). Он выводит поэтому заключение, что монометилдицеллюлоза является фактически смесью диметилдицеллюлозы с целлюлозой, т. е. с точки зрения теории К. Мейера и Марка в тех цепях, которые лежат на поверхности мицелл, метилируется по одному гидроксилу в каждом остатке глюкозы, во внутренних же цепях метилирование не имеет места. По этому же типу построен ксантогенат целлюлозы и алкалицеллюлозы.

Таким образом вопрос о том, какой именно гидроксил реагирует при образовании алкалицеллюлозы, требует еще дополнительной экспериментальной проработки с применением других методов исследования. На основании вышеприведенных соображений нам все же кажется (в данное время) наиболее вероятным участие именно первичной спиртовой группы CH_2OH в образовании алкалицеллюлозы (и ксантогената).

22) *К стр. 192.* Растворы целлюлозы в реактиве Швейцера Медноаммиачные растворы целлюлозы подверглись дальнейшему углубленному изучению со стороны различных исследователей. Отметим прежде всего ряд работ лаборатории Гесса. Гесс и Трогус¹ исследовали процесс, предшествующий растворению целлюлозы и образованию комплексного медного соединения ее ($1 Cu : 1 C_6H_{10}O_5$); они пришли к заключению, что волокна целлюлозы окружены системой оболочек, образующих камеры,

¹ Hess, Trogus, Ph. Ch. Abt. A, 145, 401 (1930).

внутри которых находится целлюлоза. Если принять, что оболочки эти эластичны и обладают свойствами полупроницаемых перегородок, то весь процесс растворения целлюлозы можно формулировать следующим образом: 1) диффузия реагента сквозь оболочки, 2) химическое взаимодействие целлюлозы с CuO , 3) гидратация продукта реакции по мере хода химического воздействия, 4) появления фигур набухания, обусловленных давлением набухания и осмотическим давлением на стенки камер, 5) разрыв оболочек в результате увеличившегося давления, с последующим растворением гидрофильного соединения.

Далее Гесс и Трогус доказывают, что комплексное основание обладает более слабыми основными свойствами, чем NaOH (соотношение, примерно, 65:100). Они дают также формулировку соединений, образующихся (в нерастворимом остатке и растворе) при различных концентрациях ингредиентов.

Сакурада¹ исследовал количественно зависимость растворимости волокон целлюлозы в реактиве Швейцера от предварительной обработки волокон. Оказалось, что, несмотря на почти одинаковое поглощение CuO , волокна обладают различной растворимостью—растворимость природных волокон зависит очевидно от их строения и особенно от наличия оболочек и пленок, окружающих и пронизывающих их. Чем лучше очищено волокно, тем большее количество целлюлозы переходит в раствор при данной концентрации CuO . Искусственный шелк, лишенный природной структуры и свободный от оболочек, дает нормальную привую растворимости, из угла наклонена которой к оси абсцисс следует, что принимая соотношение Гесса (1 Cu :1 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) растворенное медноцеллюлозное соединение диссоциировано на 80%, что следует также из константы равновесия, определенной Гессом на основании закона действия масс.

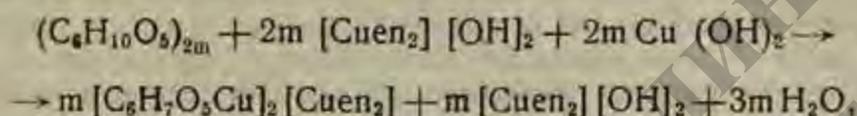
Волокна обладают тем большей вязкостью в медноаммиачных растворах и показывают тем большие отклонения от закона истечения через капиллярные отверстия Гаген-Пуазейля, чем меньше они были очищены; искусственный шелк обладает лишь сравнительно небольшой вязкостью и не показывает отклонений от закона истечения. Известный факт уменьшения относительной вязкости вследствие предварительной обработки волокон объясняется большинством исследователей изменением структуры целлюлозы. Это справедливо, по мнению Сакурада, лишь при условии, что измеренная относительная скорость истечения соответствует внутреннему трению, т. е. если растворы подчиняются закону Гаген-Пуазейля. Так как в случае растворов природных волокон это условие не соблюдается, то Сакурада выводит заключение, что измеряемая вязкость является величиной комплексной, слагающейся, по взглядам Герцога и Вейсенберга, по меньшей мере из двух величин. Величины отклонений от нормального процесса растворения и от закона истечения соответствуют друг другу и, повидимому, обуславливаются одной и той же причиной; пластически-эластические свойства растворов, с которыми связаны отклонения от закона Пуазейля, зависят от присутствия посторонних оболочек, так же как и нарушения в растворимости. По мнению Сакурада заключения о степени дезагрегации целлюлозы и об уменьшении величины мицелл на основании понижения относительной вязкости не обоснованы. Это подтверждается также рентгенограммами медноаммиачного шелка, у которого кажущаяся вязкость всего лишь в 3—5 раз больше, чем у медноаммиачного раствора, не содержащего целлюлозы; рентгенограмма же этого шелка сходна с рентгенограммой хлопка (по резкости интерференций, зависящей от величины кристаллитов), у которого кажущаяся вязкость в 30—200 раз больше, чем у самого раствора Швейцера.

Это исследование Сакурада приобретает особый интерес в связи с выводами Штауди и Гера относительно связи между вязкостью растворов целлюлозы и ее молекулярным весом (см ниже).

¹ Sakurada, Ber. 63, 2027 (1930).

Гесс, как известно, на основании изучения вращательной способности медноаммиачных растворов целлюлозы доказывает, что в растворах этих имеются отдельные элементарные молекулы ангидрида глюкозы $C_6H_{10}O_5$; возможно, что они ассоциированы, но ассоциация не влияет на закон действия масс, так как она осуществляется за счет побочного сродства, а не главного. Мак-Джиллаври¹ указывает, однако, на то, что результаты, полученные Гессом, могут быть истолкованы если принять, что молекула целлюлозы состоит из многих остатков глюкозы, которые все равнозначны и реагируют независимо друг от друга; таким образом нельзя делать выводов о молекулярном весе целлюлозы (или продуктов ее деструкции), основываясь на оптических свойствах ее медноаммиачных растворов.²

Дозе,³ изучивший растворы целлюлозы в растворах $[Cu(en_2)](OH)_2$ также пришел к заключению о существовании длинных цепей целлюлозы, определяя изменение температуры замерзания таких растворов. Он применял при этом, для полного растворения целлюлозы, двойное против теории количество комплексной соли. По Гессу процесс растворения должен идти по следующей схеме:



по теории же длинных цепей правая часть уравнения принимает другой вид:

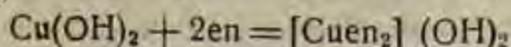


В этих формулах ионы, вызывающие осмотическое давление, заключены в прямые скобки. Число таких ионов, находившихся в первоначальном растворе комплексной соли, равно $6m$, и оно не меняется в результате растворения целлюлозы, если оно совершается по первой схеме, тогда как по второй схеме оно уменьшается с $6m$ до $(4m + 1)$. Дозе нашел, что при растворении целлюлозы температура замерзания раствора повышается, что подтверждает вторую схему (теорию длинных цепей), соотношение депрессий температуры замерзания растворов оказалось равным $6:3,6$, вместо теоретического $6:4$, отклонение лежит в пределах ошибки метода.⁴

Траубе⁵ продолжал свои прежние исследования растворов целлюлозы в куприэтилендиаминовых растворах. Растворы эти представляют большие преимущества для исследования, сравнительно с медноаммиачными растворами, так как в отличие от этих последних, в которых наступает равновесие:



и требуется большой избыток NH_3 , в случае этилендиамина реакция:



идет до конца, свободный амин исчезает из раствора. При прибавлении веществ, содержащих (OH) , растворяются новые количества окиси меди, так как часть ее входит в состав аниона. Траубе применял 3—15% водные растворы этилендиамина, определяя максимальное количество $Cu(OH)_2$, растворимое

¹ Mc. Gillavry, Rec. 48, 18(1929).

² Возражения Гесса и ответ Мак-Джиллаври см. там же, стр. 489 и 583. Заметим также, что Цейзе (Zeise, Koll. Z. 47, 248 (1929), при пересчете результатов измерения оптической активности целлюлозы в реактиве Швейцера по данным Гесса, Вельциена и Мессмера, пришел к выводу, что целлюлоза содержится в растворе в мицеллярной форме, а не в виде отдельных молекул ангидрида глюкозы $C_6H_{10}O_5$.

³ Dohse, Ph. Ch. Abt. A. 149, 279 и 288 (1930).

⁴ Гесс [Ph. Ch. Abt. A. 149, 284 (1930)] возражает против выводов Дозе, указывая на отсутствие точного знания стехиометрических соотношений; кроме того не доказано, что молекулы медного соединения целлюлозы не соединены в коллоидальные частицы.

⁵ Traube, Glaubitt, Scheuk, Ber. 63, 2083 и 2094 (1930).

Молекулярный вес различных препаратов целлюлозы

Препарат	η_{sp} (1/200 мол.)		$\frac{\eta_{sp}}{c}$		Мол. вес $= \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Коеф. полимеризации x
	I	II	I	II		
Хлопок, очищ.	0,56	0,56	112	112	190 000	1 200
" мерсериз. 1/2 ч. 12% раств.						
NaOH при 0°	0,41	0,37	82	74	135 000	850
Хлопок мерсериз. 1 1/2 час.	0,41	0,41	82	82	140 000	850
Сульф. целлюлоза Wupperman	0,28	0,23	56	46	80 000	500
То же Neustadt	0,185	0,195	37	39	65 000	400
Целлюлоза из прядильн. раств. Бемберга	0,16	0,13	32	26	50 000	300
Шелк Бемберга V 120/24, прочн. на разр. 141	0,11	0,085	22	17	35 000	200
Шелк Бемберга ED 120/100, прочн. на разр. 407	0,11	—	22	—	35 000	200

ственного шелка и т. д.) происходит сильная деструкция целлюлозных цепей, укорочение их; чем короче эти цепи, тем меньше межмолекулярные силы между цепями, тем легче идет растворение.

При изучении вязкости медноаммиачных растворов полицеллоглюкандигидратов оказалось, что она не изменяется с течением времени: даже при долгом стоянии получают воспроизводимые результаты. Раствор препарата при $x = 70$ подчиняется закону Гаген-Пуазейля, в отличие от более вязких растворов такой же концентрации не деструктированной целлюлозы; этот препарат деструктированной целлюлозы принадлежит, следовательно, к классу гемикolloидов. В случае же растворов не деструктированной целлюлозы Штаудингер обнаружил значительное уменьшение удельной вязкости с течением времени, даже в отсутствии воздуха; он объясняет это окислительным действием CuO на целлюлозу (при долгом стоянии таких растворов выделяется незначительное количество Cu_2O), — целлюлоза окисляется в медноаммиачных растворах гораздо легче, чем более низкомолекулярные полицеллоглюкандигидраты, вследствие большей чувствительности длинных цепей.

Подтверждением данным Штаудингера могут служить опыты Герцога¹ и Штамма.² Герцог и Крюгер, исследуя диффузию медноаммиачных растворов целлюлозы, определили ее молекулярный вес = 495 000. Причина слишком высокой оценки молекулярного веса вероятно та, что авторы эти не применяли достаточно слабых концентраций, необходимых для совершенно свободной диффузии; кроме того они принимали при своих вычислениях частицы целлюлозы за сферические.

Штамм определял молекулярный вес целлюлозы в ее медноаммиачных растворах по ультрацентрифугальному способу Сведберга (центрифуги, у которых центробежная сила в 8.000—110.000 раз больше силы тяжести). Раствор помещался в отделение центрифуги, имеющее вид сектора в 11 мм толщины, снабженное кварцевыми окошечками на противоположных сторонах; отделение освещается и фотографируется во время вращения. Скорость отделения взвешенного материала определяется фотографически, по изменению показателя преломления. Из изменения положения границы выделения осадка вычисляется удельная скорость осаждения и скорость диффузии, а из этих величин вычисляется и молекулярный вес.

Раствор чистого линтера в реактиве Швейцера показал молекулярный вес = 55 000 \pm 7 000, если же принять во внимание содержание меди, то молекулярный вес целлюлозы = 40 000 \pm 5 000 ($x = 200$ —260). Удельная ско-

¹ Herzog, Kruger, Koll. Z. 39, 250 (1926).

² Stamm, Am. Soc. 52, 3047 (1930).

рость выделения слегка увеличивается с уменьшением концентрации, а скорость диффузии возрастает при этом значительно. При воздействии кислорода воздуха размер частиц целлюлозы уменьшается.

Целлюлоза хлопка оказалась монодисперсной, в ней присутствует лишь очень малое количество значительно более тонкого материала, количество которого уменьшается по мере увеличения содержания α -целлюлозы. В растворе вискозы (0,26% целлюлозы и 2,2% NaOH) размер частиц оказался такого же порядка.

В медноаммиачных растворах древесной целлюлозы содержится вещество такого же молекулярного веса, как и целлюлоза хлопка, на ряду с материалом вдвое меньшего молекулярного веса и с веществами со значительно большей степенью дисперсности.

Подводя итоги новейшим исследованиям медноаммиачных растворов целлюлозы, можно сказать, что работы Дозе, Штаудингера и Штамма ставят под сомнение теорию Гесса и указывают на то, что целлюлоза—высокомолекулярное вещество и ее большие структурные молекулы растворены в реактиве Швейцера как таковые, подвергаясь необратимому распаду на более мелкие не в процессе растворения, а лишь при химических воздействиях, например при окислении.

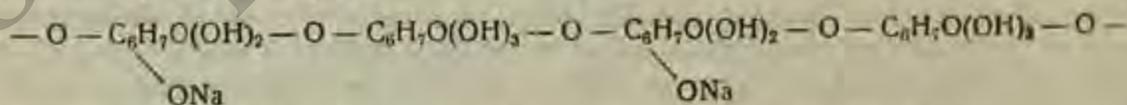
23) К стр. 215.—Ксантогенат целлюлозы

Мы уже упоминали выше о новых работах Лизера о составе и строении ксантогената целлюлозы. Приведем здесь лишь несколько дополнительных данных Лизера. Полученный им чистый ксантогенат оказался более устойчивым, чем сырой; наиболее стоек он в 7%-м растворе NaOH, но эта стойкость лишь кажущаяся,—постепенно происходит превращение в целлюлозу А, растворимую в щелочах; такое же превращение совершается и при хранении сухого чистого ксантогената. Получаемая при этом целлюлоза А почти не действует на фелингову жидкость—первый пример превращения природной целлюлозы в целлюлозу А без воздействия кислот.

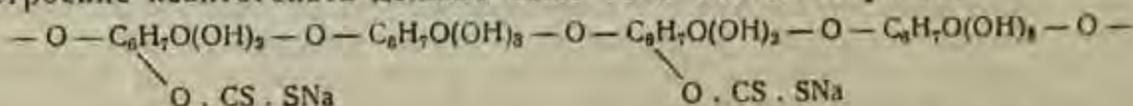
Из других работ упомянем исследования Рассова,¹ Гейгера,² Фауста³ и совершенно опускаем, за недостатком места и в виду чисто-научного характера книги Гесса, многочисленные работы по вискозе, имеющие технологический уклон.

Что касается самой сущности процесса, происходящего при ксантогенировании алкалицеллюлозы, то необходимо отметить, что современная эволюция в воззрениях на строение целлюлозы и признание существования длинных цепей главных валентностей совершенно перевертывает все прежние представления о механизме как этой реакции, так и процесса созревания вискозы.

При объяснении этих процессов приходится базироваться, конечно, на строении алкалицеллюлозы (см. выше); если изобразить ее строение схематически следующим образом:



то строение ксантогената должно быть тоже соответствующее



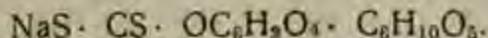
При этом необходимо, конечно, принять во внимание все те поправки, которые вносит в эту упрощенную схему теория мицеллярного строения К. Мейера и Марка—с ее точки зрения переданное здесь строение алкалицеллюлозы и ксантогената не соответствует действительности; на самом

¹ Rasso, Voerster, Wall, P. F. 28, Sond. № 77 (1930).

² Geiger, Helv. 13, 281 (1930).

³ Faust, Ber. 62, 2567 (1929).

деле вступление атомов Na в остатки глюкозы происходит далеко не так равномерно—глюкозные остатки цепей, лежащих на поверхности мицелл, воспринимают большее количество атомов Na, чем глюкозные группы внутренних цепей. Соответствующим образом должны расположиться при ксантогенировании и остатки дитиоугольной кислоты. При этом невозможно ожидать соблюдения обычных стехиометрических соотношений, подтверждением чему может служить повседневная технологическая практика фабрик вискозного шелка. В соответствии с этим опыты Фауста и Гейгера указывают на то, что при известных условиях удастся ввести в целлюлозу большее количество остатков дитиоугольной кислоты, чем это соответствует обычной формуле ксантогената



Процесс созревания вискозы тоже является в новом свете; он совершается не скачками, как это принимали раньше (через так называемые „фазы созревания“), а состоит в постепенном гидролитическом отщеплении остатков дитиоугольной кислоты от длинных цепей целлюлозы; один за другим уходят эти остатки (в виде CS_2 и NaOH) и цепи постепенно беднеют этими солеобразующими группами, обуславливающими растворимость ксантогената в воде и щелочах. Остающийся продукт по своему составу и свойствам все больше приближается к целлюлозе и соответственно этому уменьшается его растворимость (легче высаливается растворами NH_4Cl или NaCl), и наконец выделяется из вискозного раствора в виде геля-ксантогената, содержащего лишь очень мало связанных S и Na.

Все анализы вискозы, которые предпринимаются с целью определения зрелости прядильных растворов, имеют лишь чисто условное значение; они дают лишь средние статистические величины, так как химический состав и физическое состояние различных мицелл и цепей может сильно колебаться. Соответственно этому все физические и химические свойства вискозы меняются в процессе ее созревания не скачками, а вполне постепенно. Фазы созревания с химической точки зрения не знаменуют собою существования каких-либо определенных соединений, но служат лишь своего рода вехами на пути созревания вискозы. Делаются понятными также возможность обходиться при ксантогенировании меньшим количеством CS_2 и свойства получаемого при этом ксантогената: так как в целлюлозные цепи входит при этом меньшее количество остатков дитиоугольной кислоты, то образующийся ксантогенат должен быть труднее растворим, чем нормальный.—мы сразу попадем при этом в область более зрелых вискоз.

Так как процесс гидролиза обратимый, то дополнительной обработкой сероуглеродом и NaOH созревшей вискозы мы можем ввести в целлюлозные цепи снова некоторое количество остатков дитиоугольной кислоты и таким образом перейти обратно из области созревших вискоз в область более молодых (процесс „омоложения“ вискозы).

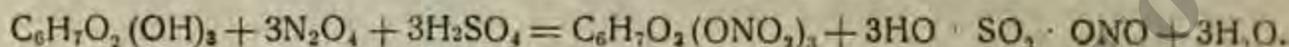
24) К стр. 233. Нитрование целлюлозы

В новейшее время предложено несколько новых способов нитрования целлюлозы. Берль¹ нашел, что высшие нитраты целлюлозы (с содержанием азота 14%) очень хорошо получаются при замене серной кислоты в нитрующих смесях фосфорной кислотой; такая смесь вызывает энергичную нитрацию с максимальным сохранением мицелл,—вязкость полученных при этом нитратов целлюлозы примерно в 8 раз больше вязкости обычных нитратов. Нитраты не содержат и следа связанной фосфорной кислоты и вполне стабильны, температура вспышки их 193° (преимущественно перед употреблением серной кислоты). Фосфорная кислота вызывает сильное набухание целлюлозы, облегчающее доступ азотной кислоты внутрь мицелл, чем достигается полная и равномерная нитрация; прибавленный в небольшом количестве P_2O_5 связывает воду и передвигает равновесие в сторону образования тринитрата.

¹ Berl, Rueli, Cell. 12, 53 (1931).

Для получения низших нитратов (содержание азота от 7%) Трогус¹ рекомендует производить нитрацию смесью концентрированной азотной и уксусной кислот; реакция топохимическая и идет без заметного набухания. При денитрации сернистым аммонием регенерируется целлюлоза, дающая такую же рентгенограмму, как и природная целлюлоза. Продукт не требует стабилизации.

Пинк² выработал способ нитрования целлюлозы окислами азота (NO_2); растворяют NO_2 в H_2SO_4 , пока молекулярное соотношение H_2SO_4 к N_2O_4 сделается равным 1,25—3,0. Нитруют 4—5 ч. при 25—30°:



Реакция идет вполне безопасно и, что очень важно, нитрующая смесь не разъедает аппаратуры. Главный смысл этого способа заключается в использовании окислов азота, являющихся промежуточными продуктами при современной фабрикации азотной кислоты окислением азота воздуха или синтетического аммиака.

Дальнейшему изучению подвергся и прежний способ нитрования целлюлозы (смесью HNO_3 , H_2SO_4 и воды). Гесс и Трогус³ исследовали рентгено-

I диаграмма целлюлозы и нитроцеллюлозы
II область установившегося рентгенографически эффекта стабилизации
III область наблюдается лишь решетка стабильного тринитрата целлюлозы

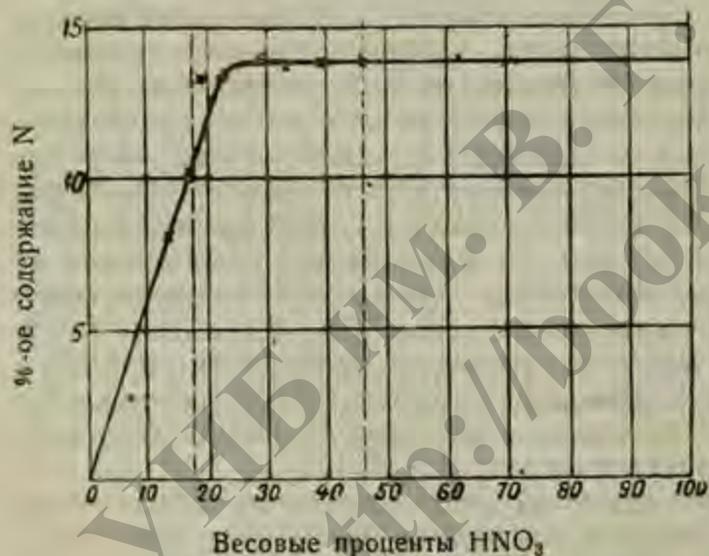


Рис. 1.

пический процесс стабилизации тринитрата целлюлозы кипячением с 50%-й уксусной кислотой или со спиртами (метилловым и этиловым). Оказалось, что по мере хода процесса стабилизации интерференции делаются все резче, появляются новые интерференции и исчезает часть прежних, что указывает на изменение кристаллографической решетки и перекристаллизацию нитратов. Гесс и Трогус изучали влияние соотношения количеств азотной и серной кислот на рентгенограммы получаемых продуктов (нитрование 16 ч. при 0°—2°, промывка, стабилизация 2—3-часовым кипячением с метилловым спиртом). Диаграмма (рис. 1) иллюстрирует полученные ими результаты.

Кривая показывает % содержание азота в получаемых препаратах нитроцеллюлозы; начиная с 25% HNO_3 содержание азота достигает максимальной величины и уже не увеличивается при дальнейшем повышении концентрации азотной кислоты.

Таблица на стр. 545 показывает зависимость содержания азота и характера рентгенограмм от состава нитрующей смеси, промывки и стабилизации.

Гесс указывает на то, что по его опытам к нитроцеллюлозе всегда примешаны побочные продукты реакции, экстрагируемые кипящим спиртом или уксусной кислотой; количество их тем больше, чем выше процентное содержание серной кислоты в нитрующей смеси. Процесс стабилизации состоит в удалении этих продуктов расщепления целлюлозы и в перекристаллизации нитроцеллюлозы. Из диаграммы и таблицы явствует, что наиболее легко ста-

¹ Trogus, Ber. 64, 405 (1931).

² Pink, Ind. and Eng. Chem. 22, 1241 (1930).

³ Hess, Trogus, Z. Angew. 44, 825 (1931).

№ опыта	% содержан. в нитрующей смеси	Рентгенограмма в нитрующей смеси	После промывки водой		После стабилизации (кипячение с CH_4O)		Примечание
			% N	Рентгенограмма	% N	Рентгенограмма	
1	7,63	Целлюлозы	—	—	2,66	Целлюлозы	Область неполного нитрования
2	14,3	"	8,94	Целлюлозы + A_0 тринитрата	8,24	—	
3	17,25	"	9,71		10,23		
4	19,25	Незаметно почти никаких интерференций	12,13	Диаграммы не-стабильного тринитрата (имеется A_2)	13,30	Диаграмма стабильного тринитрата целлюлозы	Область устанавливаемого рентгенографически эффекта стабилизации, соответствует условиям технологического нитрования
5	21,75		13,50		13,42		
6	29,40		—		13,94		
7	33,40		14,0		13,62		
8	38,50	Имеются интерференции A_0	13,76	(A ₂ слабая). Диаграммы стабильного тринитрата целлюлозы	13,77	—	
9	45,4		—		13,83		
10	55,4	A_2 и I тринитрата целлюлозы	—		—		
11	62,5		13,76		13,99		
12	71,2	Тринитрат целлюлозы	—		13,82		
13	80,5		—		13,76		
14	89,3		—		13,85		

билизируемые нитраты получаются в области (III), что вполне подтверждается опытом; в области же (II) значительная концентрация серной кислоты благоприятствует образованию этих побочных продуктов, хотя в этой области уже происходит процесс перекристаллизации тринитрата. Для техники оптимальные условия нитрования лежат все же в области (II), так как в области (III) требуются слишком большие концентрации сравнительно дорогой азотной кислоты.

Заметим, что к двум отмеченным Гессом эффектам стабилизации (удаление продуктов деструкции целлюлозы и перекристаллизация, или вернее изменение кристаллографической решетки тринитрата целлюлозы) нужно присоединить еще третий: удаление из пироксилина химически связанной серной кислоты путем омыления или алкоголиза. На это указывает между прочим тот факт, что в отсутствие серной кислоты (при применении одной HNO_3 —см. кривую Гесса, при применении смеси азотной и фосфорной кислот—см. опыты Берля, при применении смеси азотной и уксусной кислот—см. опыты Трогуса и т. п.) сразу после промывки получается вполне стабильная нитроцеллюлоза; на это же указывает давно уже замеченное понижение содержания серы в процессе стабилизации продуктов нитрования.

Атсуки и Ишивара¹ изучали влияние температуры нитрования на свойства получаемых нитратов целлюлозы. Оказалось, что при нитровании фильтровальной бумаги сначала (до 35°) происходит быстрое уменьшение вязкости, которое затем замедляется, но при 55° снова ускоряется.

Окада² предлагает нитратный метод для определения вязкости целлюлозы, он прост, целлюлоза не деструктируется заметным образом и содержание азота постоянное. Условия нормального нитрования: HNO_3 —27%, H_2SO_4 —63%, воды—9,5%, температура 0° , продолжительность 2 часа, модуль ванны 1:75; после нитрования—промывка холодной водой, сушка в эксикаторе при обыкновенной температуре. Для определения вязкости готовят 1% раствор в ацетоне; относительную вязкость определяют по сравнению со временем истечения чистого ацетона при 20° .

¹ Atsuki, Ishiwara, C. 1929, II, 1788.

² Okada, Cell. 10, 120 (1929).

Фармер¹ ставит легкое образование нитратов целлюлозы в связь с тем, что азотная кислота особенно легко превращается в псевдоформу; по его мнению, кислоты этерифицируют тем легче, чем меньше развита у них солеобразующая способность, чем больше в них псевдоформы. Так как раствор азотной кислоты в серной кислоте содержит главным образом сульфат нитрония $[N(OH)_2](SO_4H)_2$, то такая смесь менее пригодна для этерификации, чем содержащая 10—15% воды, в которой присутствует главным образом псевдоформа $(HO)NO_2$. Слабая этерификация целлюлозы серной кислотой объясняется малой склонностью ее превращаться в псевдоформу; по этой же причине эфиры ее непрочны и легко омыляются при стабилизации нитроцеллюлозы.

С точки зрения теории К. Мейера и Марка нитраты целлюлозы являются чрезвычайно сложными смесями, состоящими из этерифицированных азотной кислотой мицелл целлюлозы, при чем мицеллы содержат различное число цепей, цепи—различное число остатков глюкозы и остатки глюкозы—различное число нитрогрупп (от 0 до 3). Поэтому все прежние представления об определенных индивидуальных нитратах целлюлозы лишены реального обоснования. Можно заранее предвидеть, что при нитровании целлюлозных волокон различные мицеллы будут подвергаться неодинаковому воздействию азотной кислоты—в зависимости от их положения на поверхности или в глубине волокна; в мицеллах внешне расположенные цепи будут нитроваться в первую очередь и т. д. Кроме того, даже в одной и той же цепи различные остатки глюкозы тоже могут нитроваться неодинаково; в общем же мы лишены возможности судить о порядке вступления нитрогрупп в отдельные гидроксилы молекулы целлюлозы. Наиболее однородным, но и то с оговоркой относительно различных размеров мицелл и отдельных цепей, будет тринитрат, в котором этерифицированы все гидроксилы,—на это указывают и рентгенограммы продуктов нитрования целлюлозы. Продукты же низшей нитрации—явные смеси и процентное содержание азота в них дает нам представление лишь чисто статистического порядка. На это же указывает и технологический опыт,—при одном и том же процентном содержании азота нитраты могут иметь совершенно различные свойства (растворимость, вязкость и т. п.).

Почти все вышесказанное приложимо в равной мере и к теории Штаудингера—за исключением только роли мицелл, существование которых Штаудингер отвергает. С его точки зрения нитраты целлюлозы—смеси нитратов членов полимерно-гомологического ряда полицеллоглюкандигидратов. По его наблюдениям² растворы нитроцеллюлозы в бутилацетате показывают сильные отклонения от закона Гаген-Пуазейля; свойства их соответствуют свойствам растворов микромолекулярных полистиролов. В них имеется структура, обусловленная полярностью нитрогрупп; удельная вязкость сильно понижается при продолжительном нагревании до 60°, что связано, вероятно, с окислительной деструкцией длинных цепей.

Берль³ нашел однако, что вязкость растворов нитроцеллюлозы не изменяется при нагревании и охлаждении растворов, если отсутствуют вода и кислоты. Расхождение с данными Штаудингера Берль объясняет тем, что он хорошо высушивал свои препараты нитроцеллюлозы перед их растворением и начинал измерения вязкости при высокой температуре, так что все возможные изменения совершались в растворах уже до начала измерений.

25) *К стр. 250.*—Денитрация нитроцеллюлозы

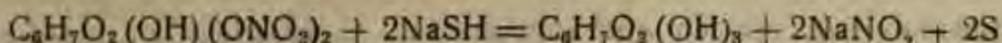
Процесс денитрации нитроцеллюлозы (нитрошелка) подвергся исследованию со стороны Надаи;⁴ он формулирует денитрацию следующими уравнениями:

¹ Farmer, J. Ind. 50, Transact. 75 (1931).

² Staudinger, Schweitzer, Ber. 63, 2317 (1930).

³ Berl, Karrer, Umstätter, Ph. Ch. Abt. A. 152, 284 (1931).

⁴ Nadai, Ph. Ch. 136, 289 (1928).



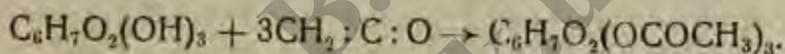
одновременно с этим часть азотистой кислоты восстанавливается до NH_3 за счет окисления H_2S .

26) *К стр. 253.*—Уксуснокислые эфиры целлюлозы

За последние годы было предложено несколько новых способов ацетилирования целлюлозы. Крюгер и Чирх¹ нашли, что хлорная кислота $HClO_4$ является более сильным катализатором при ацетилировании, чем серная кислота. Они брали на 1 г линтера 4 см³ уксусного ангидрида, 4 см³ ледяной уксусной кислоты и 0,003 мг $HClO_4$; при 32° через 24 часа получается триацетат; продукт очень стабилен, так как хлорная кислота при этих условиях не связывается химически целлюлозой и ацетаты свободны от нее.

В связи с этим следует упомянуть работу Андресса и Рейнхардта,² которые исследовали химически и рентгеноскопически набухание целлюлозы в растворах хлорной кислоты. До некоторой критической концентрации (9,3-норм.) количество адсорбированной хлорной кислоты возрастает с увеличением концентрации, выше ее образуется продукт присоединения состава $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot HClO_4$, аналогичный известному соединению целлюлозы с азотной кислотой Кнехта; при еще более высокой концентрации наступает гидролиз. Рентгенограммы указывают на присутствие еще другого соединения, которое авторы считают за трихлорат целлюлозы. При чрезвычайно низких концентрациях $HClO_4$ в опытах Крюгера и Чирха такие эфиры образоваться, конечно, не могли.

На фабриках Дюпон-де-Немур³ выработан способ ацетилирования целлюлозы кетеном: пропускают газообразный кетен в суспензию целлюлозы в ледяной уксусной кислоте, содержащей небольшое количество катализатора (H_2SO_4):



При выливании реакционной смеси в воду выпадает триацетат (первичный ацетат), который затем обычным способом (частичным гидролизом) превращают в растворимый в ацетоне вторичный ацетат.

Возможность практического применения этого метода ацетилирования целлюлозы упирается в изыскание дешевого способа получения кетена. Кроме старого способа Шмидлина (1910 г.) приготовления кетена пирогенетическим разложением ацетона:



в новейшее время найдены способы получения его каталитическим путем из CO и H_2 .⁴

Мальм и Кларке,⁵ в отклонение от обычного метода ацетилирования целлюлозы ангидридами кислот в присутствии катализаторов, производили опыты ацетилирования самими кислотами (уксусной, пропионовой и масляной), при чем оказалось, что природная целлюлоза этерифицируется лишь в незначительной степени и тем труднее, чем больше молекулярный вес применяемой кислоты.

В случае уксусной и пропионовой кислот предел достигается после 100-часового кипячения при обыкновенном давлении, при чем получается продукт состава $C_{21}H_{33}O_{19}$ ($OOCR$). Если же взять не природную, а регенерированную из растворов целлюлозу (гидратцеллюлозу, искусственный шелк), то полу-

¹ Krüger, Tschirch, Ber. 64, 1874 (1931).

² Address, Reinhardt, Ph. Ch. Abt. A. 151, 425 (1930).

³ Du Pont de Nemours, C. 1929, 1, 143.

⁴ См. например, патенты Дрейфуса: C. 1927, 1, 2686, 2945 и др.

⁵ Malm, Clarke, Am. Soc. 51, 274 (1929).

чается, как высший предел ацетилирования, $C_6H_9O_4(OOCR)$. Низшие эфиры целлюлозы по их физическим и химическим свойствам не отличимы от целлюлозы — они не растворяются в органических растворителях, но зато растворяются в реактиве Швейцера, в концентрированном растворе $ZnCl_2$ и т. д.

Производя аналогичные опыты, Бернулли, Шенк и Хагенбух¹ получили ацетат $C_{24}H_{32}O_{12}$ ($OCOCH_3$) после 500-часового кипячения хлопка с безводной уксусной кислотой; мерсеризованный хлопок дал после такой же обработки ацетат $C_6H_9O_4$ ($OCOCH_3$).

Эти опыты вновь подтверждают известные отклонения химических свойств целлюлозы от свойств обычных спиртов, меньшую способность ее к этерификации. Любопытна также большая реакционная способность одного из гидроксильных гидратцеллюлозы (аналогия с образованием алкалицеллюлозы, см. выше, стр. 537).

Свойства ацетатов целлюлозы и их растворов также подвергались за последние годы многочисленным исследованиям, давшим весьма ценные результаты. Рентгеноскопические исследования Гесса и Трогуса² показали, что существуют 2 триацетата: I и II, отличающиеся друг от друга своими кристаллографическими решетками, вследствие чего рентгенограммы их разные. Обычный волокнистый ацетат (I) претерпевает при набухании в органических растворителях изменение решетки, которая расширяется в направлении, перпендикулярном к длине волокна; при вытеснении растворителя это набухание обратимо, при переходе же к безграничному набуханию решетка исчезает. При выделении ацетата из раствора прежняя решетка уже не восстанавливается, вместо нее выступает новая решетка, соответствующая грубокристаллическому ацетату (II); эта новая решетка уже более устойчива и не так чувствительна к органическим растворителям.

Далее Гесс и Трогус обнаружили, что оба ацетата способны при известных условиях взаимно превращаться друг в друга — равновесие между ними зависит от температуры и природы растворителя; по наблюдениям Гесса, ацетат I образуется преимущественно из природной, а ацетат II — из гидратцеллюлозы; отсюда он выводит заключение, что ему впервые удалось этим путем осуществить превращение гидратцеллюлозы в обычную целлюлозу. В виду громадной теоретической важности такого заключения, необходима тщательная и углубленная экспериментальная проверка наблюдений Гесса, так как до сих пор нам были известны в сложном ряду изменений целлюлозы лишь деградационные процессы.

Однородность ацетатов целлюлозы всегда возбуждала и продолжает возбуждать большие сомнения. Мак-Нелли и Годбуот³ подвергли раствор продажного вторичного ацетата целлюлозы в ацетоне дробному осаждению водным ацетоном и водой. Оказалось, что отдельные фракции имеют одинаковый химический состав, но различные физические свойства (т. пл., растворимость, вязкость); вращательная способность отдельных фракций сохраняет постоянную величину $[\alpha]_{546}^{20} = -17^\circ$ (в хлороформенно-спиртовом растворе). Аналогичное исследование было произведено Роха,⁴ который осаждал ацетоновый раствор ацетилцеллюлозы водой. Первая фракция (А) захватывает большую часть золы и посторонних примесей, средняя фракция (М) состоит из наиболее чистого ацетата, третья же фракция (В) содержит большую часть продуктов разложения и деструкции целлюлозы (с меньшими мицеллами). Первые две фракции показывают, после очистки многократным осаждением, в медноаммиачном растворе удельное вращение чистой целлюлозы.

¹ Bernoulli, Schenk, Hagenbuch, *Helv.* **13**, 534 (1930).

² Hess, Trogus, *Ph. Ch. Abt. B.* **5**, 161 (1929); Hess, Trogus, Osswald, *Dziengel*, *ibid.* **7**, 1 (1930); Hess, *B.* **63**, 518 (1930).

³ Mc. Nally, Godbout, *Am. Soc.* **51**, 3095 (1929).

⁴ Rocha, *Koll. B.* **30**, 230 (1930).

Из средней фракции удалось получить пучки игол длиной в 2—4 мм. В ацетоновом растворе фракция (А) показывает наибольшее внутреннее трение, зависящее от большей величины мицелл.

Гесс и Сакурада¹ указывают на зависимость вязкости растворов ацетилцеллюлозы от степени очистки волокон и от условий ацетилирования. По мере очистки волокон кажущаяся вязкость растворов ацетилцеллюлозы уменьшается и параллельно с этим уменьшаются и отклонения от закона Гаген-Пуазейля — по мнению Гесса, вследствие удаления оболочек (ср. выше, стр. 538); в растворах не вполне очищенных препаратов имеются мембранизированные частицы, от присутствия которых зависит эластическая компонента вязкости. Ацетат искусственного шелка почти не показывает отклонений от закона истечения, но все же до сих пор не получен еще ни один препарат ацетилцеллюлозы, который вполне подчинялся бы этому закону во всех областях концентраций. Вязкость сильно понижается при увеличении количества серной кислоты, применяемой при ацетилировании в качестве катализатора, притом, по мнению Гесса, не в результате гидролиза, а вследствие удаления оболочек.

Штаудингер² возражает против выводов Гесса и указывает на то, что высокомолекулярные полистиролы, совершенно лишенные каких-либо оболочек, показывают, однако, такие же отклонения от закона Гаген-Пуазейля. И в случае синтетических, и в случае природных продуктов отклонения эти тем заметнее, чем больше молекулярный вес и чем выше концентрация, и совсем не наблюдаются в очень разбавленных золь-растворах. Все операции очистки природных волокон, удаляющие, по мнению Гесса, вещество оболочек, на самом деле вызывают гидролиз целлюлозных цепей, и возникающие при этом продукты с укороченными цепями обладают соответственно меньшей вязкостью.

Штаудингер³ исследовал процесс ацетилирования целлюлозы с целью выяснения зависимости длины нитевидных молекул ацетилцеллюлозы от условий реакции. Оказалось, что при ацетилировании по способу Оста (уксусным ангидридом в присутствии $ZnCl_2$) при 60° и 80° вначале идет очень быстрая деструкция, затем ацетолит замедляется (более короткие молекулы прочнее). В первоначальных очень вязких растворах присутствуют ацетаты целлюлозы с коэффициентом полимеризации $x=60$, через 12 ч. $x=10$. При обыкновенной температуре реакция идет очень медленно, неделями, и получается мало деструктированный продукт с $x=150$.

С точки зрения теории Штаудингера при ацетилировании целлюлозы образуется смесь членов полимерно-гомологического ряда политриацетилцеллоглюкандиацетатов $C_nH_{2n}O_2(COCH_3)_xCOOCH_3$, где коэффициент полимеризации x постепенно уменьшается от 150 до 1.

Штаудингер проследил изменение физических свойств ацетатов (прочность фильм, способность к набуханию, вязкость растворов) от степени полимеризации; наблюдается аналогичная зависимость от молекулярного веса, как и в случае полистиролов:⁴ высокомолекулярные продукты (эйколлоиды) дают прочные фильмы и вязкие растворы и способны к сильному набуханию у продуктов же с низким молекулярным весом (гемиколлоидов) наблюдаются противоположные свойства.

Для определения молекулярного веса низших членов ряда Штаудингер воспользовался иодометрическим методом Бергманна и Махемера (см. выше, стр. 532); он определял также их удельную вязкость η_{sp} и константу K_m в растворе *m*-крезола ($K_m = 12 \cdot 10^{-4}$). Пользуясь своей формулой $\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M$, он определил затем молекулярный вес и высших членов ряда,

¹ Hess, Sakurada, Ber. 64, 1174 (1931).

² Staudinger, Ber. 64, 1688 (1931).

³ Staudinger и соавторы, Ber. 63, 2308 и 2331 (1930); 64, 1688 (1931).

⁴ Ber. 62, 241 (1929).

при чем применял очень разбавленные золь-растворы, так как лишь в этом случае величина $\frac{\eta_{sp}}{c}$ оказалась постоянной. Вычисление показывает, что для высокомолекулярных ацетатов ($x =$ от 500 до 1000) предельная концентрация золь-растворов 0,2—0,45%, для технических ацетатов (x около 100) она = 2,2%, для сильно деструктурированных ацетатов она = 3,7%. Если вести ацетилирование при обыкновенной температуре в течение 4 месяцев, то получается ацетат с молекулярным весом = 68000 ($x = 235$), технические же ацетаты имеют молекулярный вес, не превышающий 37000—39000 (x не больше 130—135).

При омылении полимерно-гомологических ацетатов Штаудингер получил препараты регенерированной целлюлозы (полицеллологлюкандигидраты); так как при щелочном омылении устраняются низкомолекулярные продукты (они переходят в раствор), то средний молекулярный вес полученных препаратов несколько больше, чем соответствующих ацетатов. Таким образом, при омылении ацетатов длина цепей не меняется; отсюда можно заключить, что дериваты целлюлозы в некоторых случаях могут претерпевать химические превращения и без изменения степени полимеризации.

Бертелеми¹ исследовал зависимость вязкости растворов ацетилцеллюлозы в ацетоне от прибавления к ним возрастающих количеств воды, метилового и этилового спирта, при чем оказалось, что вязкость проходит при этом через минимум. Существование этого минимума зависит от селективной адсорбции (ОН)-групп поверхностью мицелл ацетилцеллюлозы, при чем уменьшается внутреннее трение молекул. Бертелеми выводит следующую зависимость вязкости ацетоновых растворов ацетилцеллюлозы от концентрации c (g в 100 см^3): $v = h \cdot 10^{kc}$ для концентраций 2—8%, при более же высоких концентрациях логарифмическая кривая превращается в прямую, проходящую через точку вязкости чистого ацетона.

Бертелеми предлагает интересный метод определения той компоненты вязкости, которая зависит от структуры растворов (структурной вязкости): пускают падать через одно и то же место раствора один за другим стальные шары, пока продолжительность падения не станет постоянной, вследствие механического разрушения структуры гель-раствора. Зная начальную и конечную скорости падения шаров, можно вычислить кажущуюся (v) и истинную (w) вязкость; $v - w = \tau$ — мера структурной вязкости, важной для суждения о пластических свойствах ацетатов.

27) *К стр. 255.*—Ацетилирование целлюлозы в присутствии солей

Фрей и Элед² показали, что формилирование целлюлозы идет в присутствии $ZnCl_2$ и HCl быстрее, чем можно ожидать, суммируя скорости реакций в присутствии каждого катализатора в отдельности. Причина—образование комплексных кислот $[ZnCl_2 \cdot Cl]H$ и $[ZnCl_2 \cdot OOCN]H$, обладающих очень сильными кислыми свойствами. Авторы доказывают образование этих кислот по увеличению растворимости HCl в муравьиной кислоте в присутствии $ZnCl_2$, по увеличению электропроводности муравьиной кислоты в присутствии $ZnCl_2$ (она больше, чем сумма электропроводностей HCl в муравьиной кислоте и $ZnCl_2$ в муравьиной кислоте), а также тем, что при электролизе таких смесей Zn передвигается к аноду. Большую кислотность таких смесей можно обнаружить с помощью индикатора сафранина; 99,97% муравьиная

¹ Barthélemy, Chim. et. Ind. 25, 819 (1931). Аналогичное явление наблюдали Дюкло и Барбьер (Ducloix, Barbière, C. 1931, II, 2719) при постепенном прибавлении воды к растворам динитро- и диацетилцеллюлозы в ацетоне—вязкость сначала уменьшается, затем увеличивается. Они объясняют это явление тем, что (ОН)-группы молекулярно растворенной воды сольватнируют свободные гидроксилы нитроцеллюлозы (или ацетилцеллюлозы), при наличии же большего количества воды она ассоциируется, (ОН)-группы ее взаимно блокируются, и первое явление ослабевает; взамен него проявляется отталкивание водою (ONO₂)-групп, в случае тринитрата прибавление небольшого количества воды не вызывает поэтому понижения вязкости.

² Frey, E. J. d. Ber. 64, 2556 (1931).

кислота соответствует 10-н. H_2SO_4 , с прибавкой 10% $ZnCl_2$ —16-н. H_2SO_4 , с прибавкой 6% HCl —18,4 н., с одновременной прибавкой 10% $ZnCl_2$ и 6% HCl —соответствует 27 н. H_2SO_4 .

Между скоростью растворения целлюлозы в концентрированных кислотах и их силою существует параллелизм: в 38% HCl целлюлоза растворяется через несколько часов, в присутствии $ZnCl_2$ через несколько минут. Соответственно этому ацелирование целлюлозы в присутствии $ZnCl_2$ требует нескольких недель, а в присутствии H_2SO_4 —нескольких часов; причина та, что состояние начинающегося растворения—набухание—усиливает реакционную способность целлюлозы и тем самым облегчает ее ацелирование.

28) *К стр. 269.*—Криоскопическое определение молекулярного веса ацетатов целлюлозы в ледяной уксусной кислоте Фрейденберг¹ указал на ошибочность криоскопического определения Гессом молекулярного веса ацетатов целлюлозы в ледяной уксусной кислоте. Возрастающая с течением времени депрессия зависит не от диссоциации ацетилцеллюлозы до ацетата ангидрида глюкозы, а от того, что требуется известный промежуток времени для сольватации мицелл ацетилцеллюлозы; когда она завершится, то наблюдается максимальная депрессия, затем она уменьшается, так как с появлением определенной ориентации молекул начинается уменьшение степени сольватации (созревание и старение ацетилцеллюлозы). Кроме того величина депрессии температуры замерзания растворов в значительной степени зависит от явления замедления кристаллизации растворителя из раствора.

Гесс² признал ошибочность своих криоскопических определений; главной причиной он считает недостаточную чистоту применявшейся уксусной кислоты. При своих новых опытах он применял кислоту, очищенную со всей возможной тщательностью; после многократной дробной перегонки с дефлегматором Хава т. пл. ее $= 16,65^\circ \pm 0,2^\circ$, электропроводность $K_{18} = 3,24 \cdot 10^{-8}$. Растворы ацетилцеллюлозы в такой уксусной кислоте не показывают уже депрессии, зависящей от молекулярного веса ацетилцеллюлозы; при этих опытах он брал ацетилцеллюлозу как в волокнистом, так и в дезорганизованном виде, а также и целлит. Кристаллические же ацетаты, полученные Гессом и Фризе еще в 1926 г., уже не способные к набуханию, показывают (в пределах концентрации до 0,5%) депрессию, соответствующую молекулярному весу ацетата биозана. Во втором своем сообщении Гесс подробно останавливается на возможных ошибках криоскопического определения молекулярного веса дериватов углеводов в уксусной кислоте (переохлаждение, замедление кристаллизации растворителя, присутствие загрязнений и т. п.) и дает возможно более точную методику таких определений.

Бернер³ на примерах—„деполимеризованных“ инулина и гликогена (инулана и гликогезана Прингсхейма) показывает ненадежность криоскопического метода определения молекулярного веса высших углеводов и их производных. Препараты упорно удерживают следы даже легколетучих растворителей, которые и вызывают депрессию при криоскопическом определении молекулярного веса. Инулан Прингсхейма, полученный им нагреванием инулина с ацетамидом, оказался содержащим 10,2% спирта и 1,1% ацетамида; препараты инулина, полученные осаждением его водных растворов спиртом, удерживают следы спирта даже после нагревания в вакууме до 78° и отдают их лишь при 110° ; более легкая растворимость „деполимеризованного“ инулана зависит от перехода его в аморфное состояние.

Таким образом, новейшие исследования с несомненностью указывают на малую пригодность криоскопического метода для определения молекулярного веса высших углеводов и их производных и на ненадежность и спорность получаемых при этом результатов.

¹ Freudenberg, Rruch, Rau, Ber. 62, 3078 (1929).

² Hess, Ber. 63, 518 (1930); Hess, Garthe, Ber. 64, 882 (1931).

³ Berner, Ber. 63, 1356, 2760 (1930); 64, 842 (1931).

29) К стр. 277 — Формиаты целлюлозы

Токко и Ниссенс¹ получили диформиат целлюлозы довольно постоянного состава, ацилируя целлюлозу муравьиной кислотой в присутствии минеральных кислот. В сухом состоянии эфир этот весьма устойчив, но начинает разлагаться при хранении на воздухе в течение нескольких недель. При испарении растворов на воздухе получают пленки, состоящие из регенерированной целлюлозы, — единственный пример среди всех эфиров целлюлозы; лишь при высыхании пиридинового раствора образуется пленка из диформиата, — очевидно в этом случае пиридин действует, как стабилизатор. Авторы исследовали растворимости диформиата в 200 различных растворителях, при чем было найдено очень мало подходящих растворителей: концентрированная H_3PO_4 , $HCOOH$, водные растворы почти всех роданитов, $ZnCl_2$ и некоторых других солей, далее 40% водный раствор резорцина; из летучих растворителей — только пиридин.

30) К стр. 281. — Серноокислые эфиры целлюлозы

Серноокислые эфиры целлюлозы подверглись в новейшее время изучению со стороны Траубе² и Гебауер-Фюльнегга.³

Траубе действовал парами SO_3 на сухую целлюлозу при обыкновенной температуре и получил кислый трисульфат целлюлозы, изолированный в виде устойчивых солей:

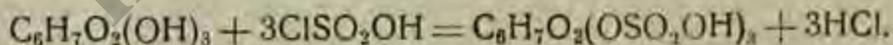


При этой реакции целлюлоза сохраняет свой внешний вид, но окрашивается в бурый цвет и делается клейкой. Нейтральная К-соль аморфна (она оказалась такой также и при рентгеноскопическом исследовании). Очень слабо восстанавливает фелингову жидкость (медное число 2,5 — 4,0); удельное вращение от $-5,5$ до $-6,5^\circ$. Эфир этот омыляется кислотами, но очень устойчив к действию щелочей. При действии H_2S на Рb-соль и после упаривания раствора в вакууме сульфат получается в виде сиропа.

При избытке SO_3 образуется эфир пироксерной кислоты, но при действии водой часть SO_3 отщепляется в виде серной кислоты, и получается трисульфат.

Если оставить свежеприготовленный препарат, прежде чем превратить его в К-соль, храниться в течение нескольких дней, то он превращается в прозрачную, гомогенную тягучую массу, которая без остатка растворима в воде и дает очень мало нормальной К-соли; вместо нее образуется соль тетрасульфата, являющегося дериватом уже не самой целлюлозы, а продуктов ее распада (медное число 30).

Гебауер-Фюльнегг получил трисульфат целлюлозы при обработке ее хлорсульфоновой кислотой в присутствии пиридина:



При осаждении пиридинового раствора спиртом (или спиртом и $NaCl$, или спиртовым раствором щелочи) получается сульфат в виде твердого белого весьма гигроскопического вещества, не обладающего восстановительными свойствами и не активного оптически. При нагревании со спиртовым (CH_3O) раствором HCl до 120° происходит гидролиз с регенерацией неизменной целлюлозы — судя по ее вращательной способности в медноаммиачном растворе, по свойствам ее триацетата и триметилата; растворимость триметилата в воде ничтожная, что указывает на малую деструкцию целлюлозы при превращении ее в серноокислые эфиры.

¹ Tocco, Nyssens, C. 1931, II, 1845.

² Traube, Blaser, Gruner, Ber. 61, 754 (1928).

³ Gebauer-Fulnegg, Stevens, Dingler, Ber. 61, 2000 (1928); Am. Soc. 52, 2849 (1930).

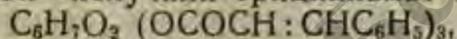
Вейцман¹ показала, что пиридиновая соль кислого сульфата, приготовленного по способу Гебауер-Фюльнегга, превращается в ацетат целлюлозы, содержащий 58—62% связанной уксусной кислоты и 0,4—0,2% связанной серной кислоты, при нагревании с уксусным ангидридом до 30—60°. Таким образом удалось экспериментально доказать вытеснение остатков серной кислоты ацетильными группами; это представляет интерес в том отношении, что сернокислые эфиры целлюлозы получают в качестве побочных (сульфоацетаты), а может быть и промежуточных продуктов при ацетилировании целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты.

31) К стр. 282.—Эфиры других кислот

Франк и Каро² исследовали щавелевые эфиры целлюлозы, полученные ими действием хлорангидридов кислых эфиров щавелевой кислоты ClCOCOOR (где $R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, 1-\text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}$ и др.). Продукты реакции имеют состав, лежащий между ди- и триэфирами. Большая часть их легко растворима, целлюлоза в них мало деструктурирована. С увеличением молекулярного веса радикала растворимость их в неполярных растворителях увеличивается, а в полярных — уменьшается, пластичность увеличивается, прочность фильм уменьшается, температура плавления понижается. Произвести частичное омыление (отщепление RON) не удается — отщепляется и щавелевая кислота.

Рентгенограммы волокнистых эфиров указывают на главный период $= 14,8 \text{ \AA}$.

Франк и Мендрцик³ получили трициннамат целлюлозы



действуя на целлюлозу хлорангидридом коричной кислоты в присутствии пиридина. Продукт получается в виде легко электризующегося порошка, растворимого в пиридине, хлороформе и в горячем бензоле; он отличается устойчивостью к повышенной температуре — плавится при 180—200°, но не разлагается и при 270° — и трудной омыляемостью. При частичном омылении нагреванием с трихлоруксусной кислотой он превращается во вторичный циннамат, легче растворимый в холодном бензоле и горячем ацетоне; около 20% его удается получить в виде микроскопических кристаллов (размер 0,01 мм). И аморфная и кристаллическая фракции имеют одинаковый состав (между ди- и трициннаматом), но кристаллическое вещество отличается меньшим медным числом (у кристаллического оно равно 3, у аморфного 7,5—20). При омылении кристаллического препарата получается целлюлоза А, растворимая в щелочах, рентгенограмма которой соответствует гидратцеллюлозе.

По измерению скорости диффузии в *m*-крезоле, с применением формулы Эйлера для вычисления молекулярного веса, получаются результаты, соответствующие 25—50 остаткам глюкозы, если же судить по восстановительной способности, то эфир содержит около 100 остатков глюкозы; криоскопическое же определение молекулярного веса в феноле дает результат, соответствующий 4 группам C_6 (новое доказательство непригодности криоскопического способа для определения молекулярного веса высших полисахаридов).

Зендо и Кондо⁴ получили нитраты бензоилцеллюлозы. При нитровании $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OSOC}_6\text{H}_5$ образуется мононитрат и динитрат мононитробензоилцеллюлозы: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{ONO}_2)(\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ и $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_2(\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$. Продукты эти обладают свойствами взрывчатых веществ, подобно обычным нитратам целлюлозы, но более устойчивы, менее гигроскопичны и трудно растворимы в смеси спирта и эфира, сгорают более медленно.

Кобе и Монтона⁵ получили ди- и трифуроаты целлюлозы (эфиры пироглишевой кислоты) обработкою целлюлозы хлорангидридом в присутствии пиридина. Эфиры эти сохраняют волокнистую структуру, окрашены в темный цвет и не растворимы в обычных растворителях; образование их сопрово-

¹ Вейцман, журнал „Искусственное Волокно“, № 1 (1932).

² Frank, Caro, Ber. 63, 1532 (1930).

³ Frank, Mendrzyk, Ber. 63, 875 (1930).

⁴ Sendo, Kondo, C. 1930, 11 1214.

⁵ Kobe, Montonna, Am. Soc. 53, 1889 (1931).

ждается сильной деструкцией целлюлозы. При омылении щелочами два кислотных остатка отщепляются легче третьего: спиртовый раствор алкоголята натрия отщепляет на холоду две кислых группы, а третью — лишь при кипячении. Авторы предполагают, что более прочно связанный кислотный остаток находится в первичной спиртовой группе целлюлозы (у шестого атома углерода).

В новейшей технической и патентной литературе имеются указания и на различные другие сложные эфиры целлюлозы, например, эфиры масляной кислоты,¹ кротоновой кислоты,² лауриновой кислоты,³ фталевой кислоты,⁴ смешанные эфиры азотной и уксусной кислот⁵, азотной и лауриновой кислот⁶ и т. п.

32) К стр. 283. Простые эфиры целлюлозы

Хеуорзс, Хирст и Томас⁷ нашли способ получения триметилцеллюлозы в одну операцию: вторичный ацетат растворяют в ацетоне и при энергичном перемешивании прибавляют $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и NaOH . После отгонки ацетона очищают оставшуюся триметилцеллюлозу кипячением с водой и обработкой ацетоном и спиртом; она содержит 45,6% (OCH_3) ; т. пл. 215—216°; $[\alpha]_D^{15} = -10^\circ$ (в хлороформе); $[\alpha]_D^{17} = -25^\circ$ (в воде). Растворяется в холодной воде, не растворяется в горячей.

Гесс, Трогус и Фризе⁸ подвергли триметилцеллюлозу дополнительному исследованию. Они указывают на то, что затруднения, наблюдаемые при метилировании природных волокон (например, хлопка), зависят от наличия наружных и промежуточных оболочек, которые препятствуют действию диметилсульфата и NaOH на целлюлозу; точно так же и растворимость метилцеллюлозы в различных растворителях зависит от того, насколько нарушена целостность этих оболочек. Осажденная целлюлоза и гигроскопическая вата метилируются очень легко, в отличие от сырых волокон хлопка, и получаемые метилаты легко растворимы в холодной воде.

Аналогичное явление наблюдается и с этиловыми эфирами целлюлозы.⁹

Относительно попыток определения молекулярного веса метиловых эфиров целлюлозы криоскопическим путем в ледяной уксусной кислоте можно сказать то же самое, что и относительно аналогичных определений с ацетилцеллюлозой (см. выше, стр. 551).

Простым эфирам целлюлозы посвящена большая работа Берля и Шуппа.¹⁰ Они метилировали и этилировали целлюлозу, подготовленную различным образом, различными способами (R_2SO_4 и NaOH , RCI и NaOH) и изучали растворимость и вязкость полученных продуктов. При 4-часовом кипячении этилцеллюлозы с концентрированным спиртовым раствором NaOH эфир не омыляется.

Японские химики исследовали бензиловые¹¹ а аллиловые¹² эфиры целлюлозы. Вуд¹³ очень кратко описывает метиленовые эфиры целлюлозы, полученные им действием $(\text{ClCH}_2)_2\text{SO}_4$ на алкалицеллюлозу; состав соответствует $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CH}_2)$. При применении $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ получается смешанный метилметиленовый эфир целлюлозы.

В новейшей технической и патентной литературе приводится много способов получения различных простых эфиров целлюлозы, а также смешан-

¹ С. 1929, III, 495.

² С. 1930, III, 803.

³ С. 1929, I, 817.

⁴ С. 1931, I, 2957.

⁵ С. 1929, I, 2369; 1931, II, 1655; Krüger, *Kunststoffe* 20, 73 (1930).

⁶ С. 1930 I 146.

⁷ Haworth, Hirst, Thomas, *Soc.* 821 (1931).

⁸ Hess, Trogus, Friese, *A.* 466, 80 (1928).

⁹ Hess, Müller, *A.* 466 94 (1928).

¹⁰ Berl, Schupp, *Cell.* 10, 41 (1929).

¹¹ Nakashima, *C.* 1929 I 1678; 1930 I 1924; Okada, *C.* 1931 I 1437.

¹² Sakurada, *C.* 1929 I 1679.

¹³ Wood, *Nature*, 124, 762 (1929).

ных — простых и сложных. В виду недостаточной еще научной проработки этого материала мы не останавливаемся здесь на этих сообщениях.

33) *К стр. 297, 308.* — О промежуточных продуктах гидролиза целлюлозы

Хотя Гесс и считает твердо установленным, что единственным бесспорным продуктом гидролиза целлюлозы является глюкоза, но исследования последних лет показали, что по мере прогрессирующего диссоциирующего и гидролитического действия кислот возникают вполне определенные промежуточные продукты, которые удается изолировать в следующей последовательности: целлюлоза → целлюлоза А → целлодекстрины → сахароподобные полисахариды → d-глюкоза.

С точки зрения теории строения целлюлозы К. Мейера и Марка, сначала происходит диссоциация и упрощение мицелл (уменьшение коэффициента ассоциации — образование целлюлозы А, растворимой в щелочах), затем начинают рваться целлюлозные цепи (уменьшение коэффициента полимеризации) с образованием целлодекстринов, уже обладающих восстановленными свойствами вследствие появления свободных альдегидных групп; затем, по мере укорочения цепей, возникают сахароподобные полисахариды, наконец, цепи разрушаются совершенно и получается одна глюкоза.

По мнению же Штаудингера, разрыв цепей начинается с первого же момента действия кислот, но у высокомолекулярных продуктов деструкции не удается еще обнаружить присутствия альдегидных групп по причине сравнительной грубости наших аналитических методов, но по мере прогрессирующего гидролиза и постепенного укорочения цепей восстановительная способность появляется и все более усиливается.

Вильштеттер, Цехмейстер и Тот¹ изолировали из продуктов трехчасового гидролиза ваты 42%-ой соляной кислотой при 19,5° целый ряд сахароподобных полисахаридов: целлогексаозу $C_{36}H_{62}O_{31}$, целлотетраозу $C_{24}H_{42}O_{21}$, целлотриозу $C_{18}H_{32}O_{16}$ и целлобиозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ (последние два олигосахариды были известны уже раньше). Они растворяли вату в сверхконцентрированной соляной кислоте и через три часа, после эвакуирования (для удаления избытка HCl), выливали реакционную смесь на лед (прекращение гидролиза), нейтрализовали взмученным Ag_2CO_3 , отфильтровывали, упаривали в вакууме и отделяли от выделившихся декстринов. Гидролизат подвергался затем дробному осаждению спиртом; сначала выделяются декстриноподобные вещества, средние фракции содержат вышеупомянутые сахароподобные полисахариды (их разделяют дробным осаждением спиртом), из последних маточных растворов получается чистая глюкоза. Полисахариды эти получают в кристаллическом виде (бородавчатые кристаллические агрегаты) с определенным молекулярным весом, соответствующим их формулам. В нисходящем порядке (от гексаозы до глюкозы) растворимость их в воде и спирте увеличивается так же, как и их удельное вращение (оно равно соответственно +13°, +18°, +23°, +33,5°, +52,5°) и способность давать труднорастворимые фенилозазоны; мутаротация имеет такой характер, что угол вращения увеличивается у четных и уменьшается у нечетных (считая по числу остатков глюкозы).

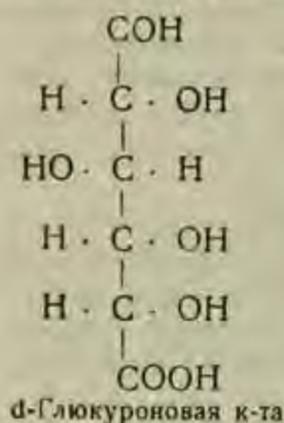
Целлотриоза дает при ацетоллизе октаацетат целлобиозы; таким образом она является целлобиозидо-глюкозой. По мнению Цехмейстера и Тота, целлотриоза их идентична с процеллозой Бертрана.

Упомянутые сахароподобные полисахариды не получают, в условиях опыта, реверсией глюкозы. Все эти данные говорят несомненно в пользу теорий, принимающих существование в целлюлозе длинных глюкозидных цепей и против теории простых элементарных молекул (Гесса, Прингсхейма).

¹ Willstätter, Zschmeister, Ber. 62, 722 (1929); Zschmeister, Toth, Ber. 64, 854 (1931).

34) *К стр. 303.*—Образование глюкуроновой кислоты при окислении целлюлозы

Кальб и Фалькенгаузен¹ изолировали d-глюкуроновую кислоту из продуктов окисления раствора целлюлозы в реактиве Швейцера с помощью $KMnO_4$. Такой способ окисления интересен в том отношении, что реакция идет в гомогенной среде, в растворе, в отличие от всех других способов окисления целлюлозы, при которых жидкие или газообразные окислители действуют на твердую целлюлозу. Оказалось, что по мере хода процесса окисления быстро увеличивается медное число, более медленно возрастает кислотность, и образуются вещества, растворимые в воде. После диализа остаток показывает нафторезорциновую реакцию, характерную для урновых кислот; d-глюкуроновая кислота была изолирована в виде цинхониновой соли выход глюкуроновой кислоты составлял 9,4% от веса взятой целлюлозы.



Содержание глюкуроновой кислоты в оксицеллюлозе объясняет повышенный выход фурфурола из препаратов оксицеллюлозы. Кислые свойства оксицеллюлозы могут зависеть от присутствия карбоксильных групп полиглюкуроновой кислоты, восстановительные свойства — от ее альдегидной группы; ср. также, что сказано на стр. 524 относительно возможной генетической связи гемицеллюлоз (пентозанов) с настоящей целлюлозой. Возможно представить себе мицеллы целлюлозы, содержащие в своих цепях некоторое количество остатков глюкозы с окисленными в карбоксильные группы шестью атомами углерода; такое восприятие оксицеллюлозы объясняет ее кислые свойства и образование глюкуроновой кислоты при гидролитическом расщеплении. Делается понятным

также большое разнообразие препаратов оксицеллюлозы, их неоднородность и т. д.; к этому присоединяется еще их загрязнение продуктами гидролиза и продуктами окисления продуктов гидролиза, что особенно подчеркивает Гесс в своем изложении.

35) *К стр. 308.*—Гидролиз целлюлозы водными кислотами

Вопрос о гидролизе целлюлозы имеет важное значение как в теоретическом (выяснение строения целлюлозы), так и в практическом (осахаривание древесины) отношениях, поэтому он подвергся усиленной разработке за последние годы.

Фрейденберг² принимает, что при гидролизе целлюлозы серной кислотой активным агентом является не только водородный ион, но вся молекула кислоты. По его наблюдениям определение восстановительной способности продуктов гидролиза с помощью фелинговой жидкости неточно, так как уже целлобиоза показывает восстановительную способность, большую чем 50% от восстановительной способности глюкозы, так как после разрушения первого остатка глюкозы вступает в реакцию и второй; кроме того ход реакции зависит от концентрации. Поэтому Фрейденберг пользовался при своем исследовании иодометрическим методом Вильштеттера и Шуделя, а также поляриметрическим способом. Для гидролиза Фрейденберг применял 50% серную кислоту. Контрольный опыт показал, что d-глюкоза в таком растворе теряет при 18° в течение месяца и при 30° через неделю 1—2% своей вращательной способности и 1—5% восстановительной способности.

Раствор целлюлозы в 50% серной кислоте показывает очень слабое правое вращение: при концентрации 0,05 моля $C_6H_{10}O_5$ в 1 л, в 10 см трубке оно равно +0,01° до +0,02°; в течение недель вращение усиливается до +0,57° (свежеприготовленный раствор глюкозы при этих же условиях показывает

¹ Kalb, Falkenhausen, Ber. 60, 2514 (1927).

² Freudenberg, Kuhn, Darr, Bolz, Steinbrunn, Ber. 63, 1510 (1930); Kuhn, ibid. 1503.

вращение = +0,58°). При прочих равных условиях вращательная способность крахмала = +1,65°, целлобиозы +0,37°, мальтозы +1,21°; это подтверждает присутствие остатков β-глюкозы в целлюлозе и α-глюкозы в крахмале.

Фрейденберг определил следующие константы скорости гидролиза целлюлозы и для сравнения других полисахаридов (I).

	(I)		(II)	
	K · 10 ⁴		U (в кал./ мол.)	A · 10 ¹⁰
	при 18°	при 30°		
Целлюлоза	0,40	2,72	28 100	4
Целлобиоза	1,07	8,86	31 000	1300
Крахмал	1,19	8,6	29 000	50
Мальтоза	1,60	11,6	29 000	70

По формуле $K_T = A \cdot e^{-\frac{U}{TR}}$ Фрейденберг вычислил теплоту расщепления (Aktivierungswärme) связей U и фактор A, зависящий от стерических условий (II).

Таким образом энергия, необходимая для разъединения связей в целлюлозе, меньше, чем в целлобиозе; меньшая константа скорости гидролиза целлюлозы, сравнительно с целлобиозой, объясняется стерическим фактором A.

Из своих опытов Фрейденберг выводит заключение, что целлюлозные цепи содержат в среднем 54 остатка глюкозы, целлодекстрины — от 30 до 40 остатков глюкозы.

Кинетику гидролиза целлюлозы изучали также Гибберти и Персивал;¹ они пользовались при этом раствором ZnCl₂ в соляной кислоте уд. веса 1,18 (в соотношении 1:2) и вели реакцию при 23°; скорость гидролиза определялась поляриметрически. Они пришли к заключению, что молекулы целлюлозы состоят из длинных цепей из остатков целлобиозы.

Результаты изучения кинетики гидролиза целлюлозы указывают следовательно на то, что она построена принципиально так же, как и другие полисахариды — из остатков глюкозы, соединенных друг с другом глюкозидоподобно эфирными кислородными мостиками. Это говорит несомненно в пользу теории длинных цепей и против теории простых элементарных молекул. О промежуточных продуктах гидролиза, также указывающих на существование в целлюлозе длинных цепей, было уже сказано выше (см. стр. 555).

Можно отметить большой прогресс в деле технического осахаривания целлюлозы (древесины в виде отходов деревообделочных заводов); процесс этот приобретает все большее техно-экономическое значение в смысле получения глюкозы (пока — концентрированного корма для скота, в будущем — пищевого материала) и винного спирта (сбраживанием сиропов) из непищевого сырья. Здесь нужно прежде всего отметить успешное введение в технику способа осахаривания сверхконцентрированной соляной кислотой; этот способ Вильштеттера и Цехмейстера был разработан в заводском масштабе Бергиусом.² По его способу работал опытный завод в Женеве, в настоящее время выстроен большой завод в Мангейме и будет строиться завод в СССР. Продукт, получаемый по Бергиусу, состоит главным образом не из глюкозы, а из продуктов ее реверсии; он содержит также значительное количество солей, непригоден для винокурения (по крайней мере без предварительного гидролиза), но является весьма ценным концентрированным кормом для скота.

¹ Hibbert, Percival, Am. Soc. 52, 3995 (1930).

² Ind. and Eng. News 4, № 22, 7 (1926); Bergius, Z. Angw. 14, 407 (1928).

По способу Шоллера¹ осахаривание производится нагреванием древесных остатков под давлением с 0,1% раствором серной кислоты, при чем целлюлоза почти количественно превращается в глюкозу. Шоллер применяет батареи автоклавов и принцип противотока; 100 кг сухих еловых опилок дают, после сбраживания полученного сиропа, около 25 л винного спирта; по его способу работает винокурennyй завод *Brennerei und Hefefabrik Tornesch*.²

По способу заводов *Destilleries des Deux Sèvres* сухой³ материал, содержащий целлюлозу, сначала этерифицируют нагреванием с концентрированной муравьиной кислотой в присутствии катализаторов (минеральные кислоты, соли), затем прибавляют небольшое количество воды, нагревают при перемешивании и т. д.; 100 кг сухих древесных опилок дают около 25 л этилового спирта.

36) *К стр. 324*. Расщепление целлюлозы безводными галогидродородными кислотами

Гельферих и Беттгер⁴ изучали действие безводной фтористоводородной кислоты на целлюлозу и нашли, что в результате получают различные продукты, в зависимости от условий реакции. Продукт, названный ими целланом, образуется при обработке 4—5-кратным количеством безводной HF при охлаждении охладительной смесью. По окончании реакции HF отгоняют, нагревая на водяной бане в токе сухого воздуха. Полученный желто-красный сироп выливают в ледяную воду со взмученным CaCO₃, отфильтровывают и выпаривают в вакууме. Получается почти белое аморфное вещество, слабо восстанавливающее фелингову жидкость, обладающее сильным правым вращением: $[\alpha]_D^{18} = +143^\circ$; при гидролизе его кипячением со слабыми кислотами образуется d-глюкоза. При ацетилировании целлана уксусным ангидридом в присутствии пиридина получается некристаллический ацетат, дающий при омылении обратно целлан. Целлан легко растворим в воде, трудно в спирте; при ацетоллизе не дает целлобиозы. Газообразная фтористоводородная кислота и водные растворы ее дают при действии на целлюлозу другие продукты.

37) *К стр. 325*. Промежуточные продукты ацетоллиза целлюлозы

Хотя Гесс и подчеркивает в своем изложении, что первым продуктом ацетоллиза целлюлозы является ацетат биозана и отрицает образование при этом процессе каких-либо более высокомолекулярных полисахаридов, но все же самому Гессу⁵ недавно удалось изолировать из продуктов ацетоллиза целлюлозы, наряду с ацетатами глюкозы и целлюлозы, ацетаты целлогексаозы и целлотетраозы; после омыления этих ацетатов и кристаллизации из водного метилового спирта получают препараты, вполне сходные с целлогексаозой и целлотетраозой Цехмейстера (см. выше, стр. 555). Рентгенограммы ацетатов сходные с рентгенограммой ацетата II целлюлозы, сами же олигосахариды дают рентгенограммы, соответствующие гидратцеллюлозе; это чрезвычайно интересный и пока еще необъяснимый факт.

При действии эмульсина полисахариды эти расщепляются с образованием способных к брожению сахаристых веществ.

Несколько ранее этих опытов Гесса, Фрейденберг и Фридрих⁶ получили при метилировании продуктов ацетоллиза, наряду с метилированным целлогриозидом, тридекаметилат β -метилцеллотетраозида, очень хорошо кристаллизующийся.

Факты эти находятся в полном соответствии с результатами изучения промежуточных продуктов гидролиза целлюлозы (см. выше, стр. 555) и являются

¹ Scholler, бельг. патент. 351 363.

² Bausch, Z. Angw. 42, 790, 1929.

³ C. 1931 I 872.

⁴ Heffertich, Böttger, A. 476, 150 (1929).

⁵ Hess, Klages, Ber. 64, 1193 (1931).

⁶ Freudenberg, Friedrich, Naturwiss. 18, 1114 (1930).

новым подтверждением существования длинных глюкозидных цепей в молекулах целлюлозы.

Упомянем еще, что кроме целлотриозы Оста, описанной у Гесса, этому же исследователю (Осту) несколько позднее удалось изолировать из продуктов ацетоллиза целлюлозы еще один изомерный трисахарид, названный им изоцеллотриозой.¹ До сих пор остаются невыясненными взаимоотношения различных трисахаридов, полученных из целлюлозы различными исследователями: процеллозы Бертрана, целлотриозы и изоцеллотриозы Оста, целлотриозы Вильштеттера и Цехмейстера, ангидротрисахарида Ирвина,² тригексозана Гесса. Гесс³ считает первые три трисахарида смесями, одной из компонент которых является целлобиоза.

38) *К стр. 330.*—Выход целлобиозы при ацетоллизе целлюлозы

По опытам Спенсера⁴ наилучший выход ацетата целлобиозы (43,3%) получается при применении смеси из 2 г хлопка, 0,2 см³ серной кислоты, 8 см³ уксусного ангидрида и при ведении процесса в течение 14 дней при 50,4°.

39) *К стр. 337.*—Биозан Гесса и Фризе

Гесс и Трогус⁵ продолжили исследование биозана. Они нашли, что при дальнейшем ацетоллизе биозана образуется смесь ацетатов целлобиозы (выход 50%), глюкозы (25%) и ангидрида глюкозы, построенного аналогично хитозе (14—15%); образование хитозы в качестве промежуточного продукта при получении ω-бромметилфурфуrolа предполагалось уже ранее Пиктэ (см. стр. 376).

По наблюдениям Гесса рентгенограмма гексаацетата биозана одинакова с рентгенограммой ацетилцеллюлозы, после осаждения ее раствора в хлороформе эфиром. Рентгенограмма самого биозана соответствует рентгенограмме гидроцеллюлозы (из медноаммиачного раствора или из вискозы), точно так же рентгенограмма гексаметилата биозана одинакова с рентгенограммой триметилцеллюлозы, но физические и химические свойства всех этих продуктов разные. Таким образом оказывается, что различные углеводы (биозан и целлюлоза) и их соответствующие производные дают одинаковые рентгенограммы.

Это объясняется, вероятно, с одной стороны близостью биозана к целлюлозе (см. ниже), а с другой стороны тем, что интерференционные явления зависят главным образом от правильного чередования в пространстве сетчатых атомных плоскостей, а не от отграничения отдельных молекул силами валентностей (если, конечно, молекулы сравниваемых веществ построены по одному и тому же типу). Эти соображения необходимо принимать во внимание при использовании рентгенограммы с целью определения строения различных продуктов превращения целлюлозы и установления их идентичности или различия.

Фрейденберг⁶ исследовал гексаацетат биозана Гесса и Фризе. После очистки препарата растворением в ацетоне и осаждением водой, содержание ацетильных групп в нем оказалось на 1% больше теоретического (45,8% вместо 44,8%), что указывает на более сложный состав биозана, чем предполагал Гесс — на полисахарид, содержащий не 2, а 10—16 остатков глюкозы. Это заключение подтверждается также и восстановительной способностью биозана, которая соответствует, примерно, 1/8 восстановительной способности глюкозы.

Фрейденберг повторил также опыты Гесса по определению молекулярного веса ацетата биозана в ледяной уксусной кислоте и нашел, что

¹ Ost, Z. Angw. 41, 696 (1928).

² Irvine, Robertson, Soc. 1488 (1926).

³ Hess, Ber. 62, 924 (1929).

⁴ Spencer, Cell. 10, 61 (1929).

⁵ Hess, Trogus, Ber. 61, 1982 (1928).

⁶ Freudenberg, Ber. 62, 383 и 3078 (1929).

величина депрессии температуры замерзания раствора в значительной степени зависит от явления замедления кристаллизации растворителя из раствора. Критическое изучение результатов опытов указывает на довольно высокий молекулярный вес биозана (в среднем от 3000 до 4000). Продукт неоднороден, из него можно выделить высшие фракции, содержащие 30 и больше остатков глюкозы, удалением низших фракций растворением в хлороформе и осаждением метиловым спиртом. Содержание ацетильных групп в высших фракциях соответствует, в пределах ошибки метода, триацетату целлюлозы.

По исследованию Бергманна и Махемера¹ биозан Гесса тоже оказался смесью высших полисахаридов со свободной альдегидной группой, весьма сходных между собою; они содержат 8—13 остатков глюкозы. При определении молекулярного веса они пользовались иодным числом и содержанием азота в продуктах воздействия на биозан фенолгидразином.

К. Мейер и Хопф² определили молекулярный вес ацетата биозана в бромформе по криоскопическому способу и нашли его равным 2700—2850, что соответствует, примерно, 10 остаткам глюкозы. Определение вязкости раствора в этиленхлоргидрине указывает на среднюю длину цепи из 8 остатков глюкозы.

Гесс³ проверил свои прежние определения молекулярного веса гексаацетата биозана, применяя тщательно очищенную уксусную кислоту (см. выше, стр. 551), и нашел его, в пределах концентрации от 0,19% до 0,569%, равным 554—587 (теоретический молекулярный вес 576). Но с другой стороны Гесс и Сакурада⁴ позднее обнаружили, что их препараты биозана обладают лишь очень малым иодным числом — всего 2,05 (такое же иодное число, как у целлюлозы волокон, что указывает на высокий молекулярный вес биозана).

Подводя итоги всему вышеизложенному, следует признать, что большинство фактов говорит за то, что биозан обладает еще сравнительно длинной цепью, состоящей не менее чем из 10 остатков глюкозы; он является продуктом ацетолитического расщепления целлюлозных цепей и занимает промежуточное место между более высокомолекулярными некристаллическими целлодекстринами с одной стороны и низкомолекулярными олигосахаридами (целлогексаозой, целлотетраозой и др.), с другой стороны.

40) *К стр. 339.*—Свойства ацетата биозана

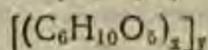
По более новым данным Гесса⁵ гексаацетат биозана кристаллизуется в пучках игл с т. пл. 283—287°, $[\alpha]_D = -18,8^\circ$; вязкость его растворов очень мала—всего в 2—3 раза больше, чем у ацетата целлобиозы; иодное число его = 2,05.

41) *К стр. 362.*—Разрушение целлюлозы аэробными бактериями

По опытам Виноградского⁶ ряд аэробных микроорганизмов, например, *Cytophaga*, *Cellvibrio*, *Cellfalcicule* разрушает целлюлозу, быстро окисляя ее, с образованием вещества, показывающего реакции оксидцеллюлозы, но не обладающего восстановительными свойствами—в этом отличие биологического окисления от химического. Продукт растворим в водных щелочах и осаждается кислотами; с водой дает коллоидальные растворы.

42) *К стр. 380.*—Новые теории строения целлюлозы

Если изобразить в общем виде формулу целлюлозы таким образом:



где x —коэффициент полимеризации, а y —коэффициент ассоциации, то все теории строения ее можно разбить принципиально на следующие три группы:

¹ Bergmann, Machemer, Ber. 63, 316 (1930).

² K. Meyer, Hopff, Ber. 63, 790 (1930).

³ Hess, Ber. 63, 518 (1930).

⁴ Hess, Sakurada, Ber. 64, 1174 (1931).

⁵ Hess, Sakurada, Ber. 64, 1174 (1931).

⁶ Ann. Inst. Pasteur, 43, 549 (1929).

1. В основе целлюлозы лежит очень простая структурная молекула, коэффициент x очень мал ($x=1, 2, 3$ или 4), но коэффициент y —очень велик: мицеллы целлюлозы и коллоидальные частицы в растворах состоят из громадного числа элементарных молекул, соединенных между собою остаточным сродством. Сюда относится, прежде всего, теория Гесса ($x=1$) и другие, аналогичные ей. При гидролизе целлюлозы глюкоза образуется не вследствие инверсии, а в результате присоединения воды к ангидриду глюкозы, целлобиоза же—продукт реверсии, а не инверсии.

2. Коэффициент x довольно велик (x —от 60 до 100), глюкозидные цепи главных валентностей ассоциированы между собою за счет вторичного или остаточного сродства (y —от 40 до 60) в пучки или мицеллы (кристаллиты). Это теория мицеллярного строения целлюлозы, высказанная в общей форме много лет тому назад Нэгели и Амброном, возрожденная и обоснованная рентгеноскопически и химически в новейшее время К. Мейером и Марком.¹ При действии кислот происходит прежде всего диссоциация мицелл, уменьшение кажущегося молекулярного веса (образование целлюлозы А, растворимой в щелочах), сопровождающееся уменьшением вязкости растворов, но без увеличения медных и иодных чисел, затем начинается гидролиз глюкозидных цепей с освобождением альдегидных групп, появление которых ведет к увеличению медных и иодных чисел; постепенно образуются целлодекстрины, затем олигосахариды и, наконец, глюкоза.

3. Коэффициент x очень велик ($x=1000-1200$), $y=1$. Громадная нитевидная молекула целлюлозы образована глюкозидоподобно соединенными между собою остатками глюкозы за счет главного сродства (цепи главных валентностей). Целлюлоза принадлежит к числу эйколлоидов, у которых коллоидальная частица отождествляется с молекулой. Это—теория Штаудингера.² Всякое химическое воздействие на целлюлозу влечет за собой разрушение длинных хрупких цепей, длина которых около 5000 Å при толщине всего в 5 Å.

Теория Гесса основывалась, главным образом, на следующих установленных им в свое время фактах:

1. Растворяясь в реактиве Швейцера целлюлоза диспергируется до отдельных молекул ангидрида глюкозы $C_6H_{10}O_5$.

2. Молекулярный вес кристаллических ацетатов и метилатов целлюлозы, определенный криоскопически в ледяной уксусной кислоте, оказался соответствующим производным ангидрида глюкозы.

3. При криоскопическом определении молекулярного веса обычной ацетилцеллюлозы тоже оказалось, что молекулярный вес ее сначала уменьшается до $C_6H_7O_2(OCOSCH_3)_3$, затем увеличивается, вследствие ассоциации, до образования коллоидального раствора.

4. При ацетоллизе, проведенном при известных условиях, с почти количественным выходом образуется кристаллический гексаацетат биозана $C_{12}H_{14}O_4(OCOSCH_3)_6$, который при дальнейшем ацетоллизе превращается в октаацетат целлобиозы и пентаацетат глюкозы. Биозан—продукт полимеризации элементарной молекулы целлюлозы.

5. При гидролизе целлюлозы не образуются в качестве промежуточных продуктов какие-либо сахароподобные полисахариды, непосредственно получается d-глюкоза; целлобиоза—продукт реверсии, а не инверсии целлюлозы.

6. Небольшой молекулярный вес структурной молекулы целлюлозы подтверждается небольшими размерами элементарного параллелепипеда, определенного рентгеноскопически.

¹ K. Meyer, Mark, Ber. 61, 593 и 2432 (1928); 64, 1999 и 2913 (1931); Z. Angw. 41, 935 (1928); Bio 208, 1, Cell. 11, 91 (1930); Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930. Clark, Ind. and Eng. Chem. 22, 474 (1930).

² Ph. Ch. 126, 425; Ber. 62, 2893 (1929); 63, 2308, 2317, 2331, 3132 (1930); 64, 1688, 2721 (1931); Koll. Z. 53, 19 (1930).

Все эти данные казались твердо установленными в 1928 г. Но с тех пор выяснилось, однако, что данные эти, являющиеся предпосылками теории Гесса, неправильны, или по крайней мере внушают сильное сомнение.

1. Молекулы целлюлозы, повидимому, не диспергированы до ангидрида глюкозы в медноаммиачных растворах; новейшие опыты Штамма, Штаудингера, Дозе и др. (см. выше, стр. 541) указывают на очень большой молекулярный вес целлюлозы в медноаммиачных (и куприэтилендиаминовых) растворах.

2. Молекулярный вес ацетатов целлюлозы в ледяной уксусной кислоте оказался очень большим (растворы коллоидальные). Криоскопический метод определения молекулярного веса оказался вообще непригодным для высших углеводов и их производных (см. выше, стр. 551).

3. Биозан принадлежит, вероятно, к числу целлодекстринов (см. выше, стр. 560).

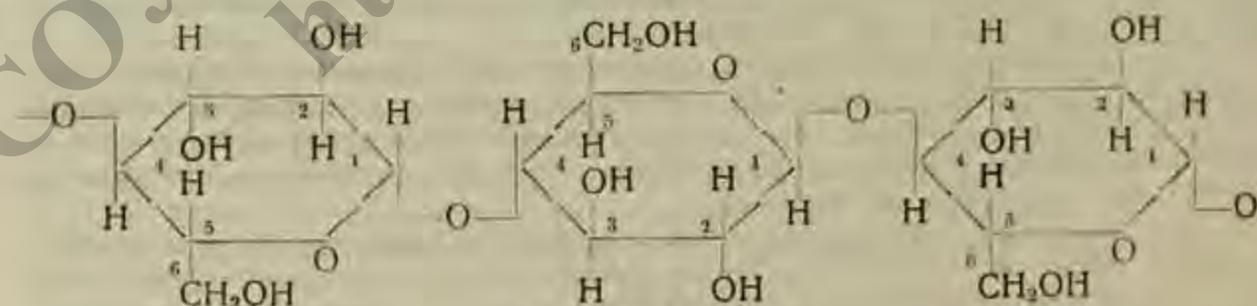
4. При гидролизе целлюлозы (и при ацетоллизе ее) обнаружен ряд промежуточных продуктов—олигосахаридов, молекулы которых состоят из 6, 4, 3 и 2 остатков глюкозы (см. выше, стр. 555).

5. На существование длинных глюкозидных цепей указывают также результаты изучения кинетики гидролиза целлюлозы кислотами (см. выше, стр. 557).

6. Размер элементарного параллелепипеда не находится в непосредственной связи с величиной молекулы целлюлозы. Интерференционные явления, наблюдаемые на рентгенограммах, обусловлены строго-закономерным расположением атомов в трехмерном пространстве, они зависят от правильного чередования сетчатых атомных плоскостей, но не связаны с силами химического сродства, отграничивающими отдельные молекулы. Отсутствие прямого соотношения между молекулярным весом и размерами элементарного параллелепипеда доказывается, например, новейшими рентгеноскопическими исследованиями кристаллов моносахаридов.¹

7. До сих пор не удалось еще получить ангидрид d-глюкозы, способный к ассоциации в целлюлозу. Это же относится к производным ангидридов глюкозы; например, ни синтетический ангидрид 2,3,6-триметилглюкозы Гесса и Михеля, ни ангидрид 2,3,6-триметилглюкозы Фрейденберга и Брауна, приготовленный ими из триметилглюкозы, не показывает склонности к ассоциации (см. ниже, стр. 566).

Все эти факты указывают на существование более или менее длинных цепей главных валентностей, в которых остатки глюкозы соединены друг с другом глюкозидоподобно эфирными кислородными мостиками в положении 1,4.



Часть цепи целлюлозы

¹ Спенслер и Доре [Spensler, Dore, Am. Soc. 53, 1641 (1931)] показали, например, что элементарный параллелепипед безводной α -d-глюкозы ромбической системы имеет следующие размеры: $a = 10,45$, $b = 14,85$, $c = 4,97$ Å, в нем помещаются 4 молекулы $C_6H_{12}O_6$; гидрат α -d-глюкозы имеет элементарный параллелепипед моноклинической системы ($a = 8,72$, $b = 5,03$, $c = 9,59$ Å, $\beta = 97^\circ 59'$), в котором помещаются 2 молекулы $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. См. также Address, Reinhardt, Ztschr. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchemie 78, 477 (1931). Cox, Soc. (1931) 2313.

Свою теорию строения К. Мейер и Марк основывают главным образом на результатах новейших рентгеноскопических исследований целлюлозы, которые позволили установить, кроме размеров элементарного параллелепипеда, еще следующие важные факты: 1) размеры кристаллита или мицеллы: длина около 500 \AA (в волокнах рами), что соответствует цепи из 100 остатков глюкозы, поперечное сечение—около 50 \AA , 2) тип и степень ориентации мицелл по отношению к оси волокна, 3) наличие или отсутствие каких-либо физических или химических изменений. Элементарный параллелепипед моноклинической системы с параметрами: $a = 8,3$, $b = 10,3$, $c = 7,9 \text{ \AA}$ и с углом $\beta = 84^\circ$ имеет объем $= 6,8 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$, в нем помещаются 4 группы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Мицелла содержит от 6000 до 12000 остатков глюкозы, объем ее от 1 до $2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. В одном грамме целлюлозы содержится $3,7 \cdot 10^{21}$ остатков глюкозы, от 3 до $7 \cdot 10^{17}$ мицелл.

Мицелла целлюлозы состоит из пучка в 40—60 цепей, которые расположены параллельно друг к другу и соединены остаточным сродством (ассоциационными или мицеллярными силами). Ассоциация зависит от присутствия многочисленных гидроксильных групп в соседних параллельных цепях; К. Мейер и Марк оценивают эти мицеллярные силы в цепях из 60 остатков глюкозы примерно в 1500000 калорий. У мицелл с очень длинными цепями наблюдается нерастворимость и большая механическая прочность, как, например, у природной целлюлозы, в случае более коротких цепей, например, у продуктов деструкции целлюлозы, связь менее прочная, вещества легче растворимы и менее стойки.

Для характеристики мицеллярных соединений важны два факта: средняя величина мицелл и тот предел, в котором колеблется эта величина (размах колебаний). Нельзя идентифицировать мицеллярные соединения, основываясь на тождестве какого-нибудь одного свойства, например, на одинаковой вращательной способности, или на одинаковых рентгенограммах; даже при совпадении многих признаков можно говорить лишь о сходстве, но не о тождестве этих гетерогенных веществ. Отсюда ясна возможность бесконечного разнообразия мицеллярных соединений, обладающих одной и той же эмпирической формулой.

К. Мейер и Марк считают кристаллические ацетаты и простые эфиры целлюлозы, полученные Гессом, за производные продуктов деструкции целлюлозы. Понятие о величине химической молекулы вообще неприменимо к мицеллярным соединениям; нецелесообразно применять его к отдельным цепям, так как они имеют различную длину, осмотические же методы дают молекулярные веса, соответствующие мицеллам, состоящим из многих цепей. К. Мейер и Марк предлагают говорить в данном случае не о молекулярном весе, а о средней величине мицелл.

Реакции мицеллярных соединений—типичные гетерогенные; решающую роль играют: величина внешней поверхности, предварительное набухание, более или менее быстрое проникновение реагентов вглубь и температура. В зависимости от этих условий, одна и та же реакция может дать различные продукты; поиски стехиометрических формул и соотношений часто не имеют смысла для мицеллярных соединений. Например, псевдостехиометрические соотношения, наблюдаемые при мерсеризации целлюлозы, К. Мейер и Марк объясняют тем, что в пучках из 40—60 цепей из остатков глюкозы примерно 40—50% гидроксильных групп находятся на поверхности; при действии NaOH получается как бы определенное соединение 1 молекулы NaOH с 2 группами $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, при чем насыщается внешняя поверхность пучка; при повышении же концентрации щелочи она проникает внутрь пучка и поглощается поэтому в большем количестве.

Цепи из остатков глюкозы построены, по мнению К. Мейера и Марка, таким образом, что остатки эти расположены по винтовой оси (рис. 2).

Каждый остаток повернут на 180° относительно соседних с ним; так как остатки идентичны, вследствие этого, через один, то в цепях выделяются группы целлобиозы, образованные двумя соседними остатками глюкозы. Это находит подтверждение в рентгенограммах, которые указывают на периодическое повторение по длине волокна идентичных плоскостей (в смысле расположения атомов, отражающих рентгеновские лучи) через каждые $10,3 \text{ \AA}$, что как раз соответствует длине остатка целлобиозы—см. рис. 3 и 4.

Рис. 3 представляет соединение 2 остатков глюкозы в молекуле целлобиозы—вид на плоскость амиленоксидных колец; заштрихованные кружки—атомы углерода, меньшие двойные—атомы кислорода, атомы же водорода опущены, так же как и шестые атомы углерода в остатках глюкозы; числа сбоку—абсолютные размеры в единицах Онгстрема ($\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$). На рис. 4 та же комбинация, но рассматриваемая сбоку. Рис. 5 изображает перспективный вид целлобиозных цепей в элементарном параллелепипеде целлюлозы (по представлению К. Мейера и Марка).

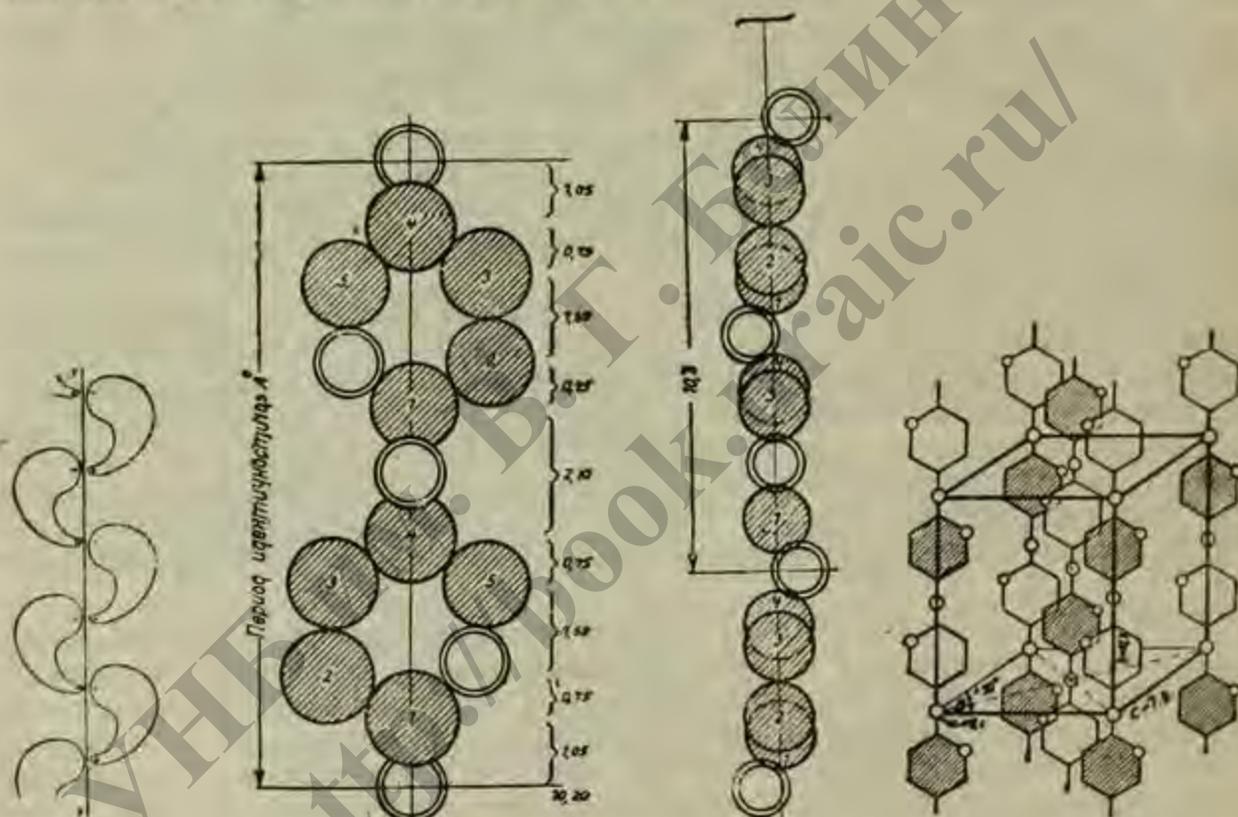


Рис. 2

Рис. 3.

Рис. 4.

Рис. 5.

Рис. 2. Расположение молекул по диагональной винтовой оси (по К. Вейссенбергу).

Рис. 3. Соединение двух глюкозных остатков в молекуле целлобиозы, в положении 1-4. Вид на плоскость колец 1-5. Крупные заштрихованные круги изображают С-атомы, более мелкие двойные—О-атомы. Н-атомы на схеме не показаны.

Рис. 4. То же, что и на рис. 3—вид сбоку. Для облегчения понимания принципа построения цепей изображено 3 глюкозных остатка.

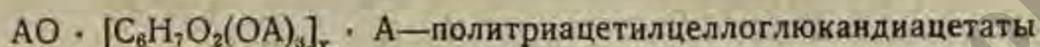
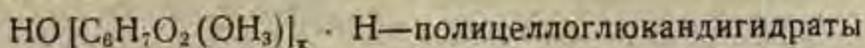
Рис. 5. Перспективный вид целлобиозных цепей в элементарном параллелепипеде целлюлозы. Заштрихованные и незаштрихованные шестиугольники (гексовые остатки) получают согласно законам симметрии диагональной винтовой оси вращением вокруг оси b .

Таким образом, с точки зрения теории К. Мейера и Марка целлобиоза как бы предсуществует в молекуле целлюлозы. Хеуорз, Хирст и Томас¹ подтверждают это; они метилировали целлюлозу при очень мягких условиях и при низкой температуре и получили при ацетоллизе триметилцеллюлозы диацетилгексаметилцеллобиозу, которая легко превращается в кри-

¹ Haworth, Hirst, Thomas, Nature, 126, 438 (1930); Soc. 824 (1931).

сталлический гексаметил- β -метилцеллобиозид, выход которого соответствует выходу октаацетата целлобиозы при непосредственном ацетоллизе целлюлозы.

Принципиально другие воззрения на строение целлюлозы выдвигает в последнее время Штаудингер (см. выше, стр. 561). Природная целлюлоза является чрезвычайно сложной смесью молекул различной длины; он рассматривает ее, как смесь членов полимерно-гомологического ряда полицеллоглюкандигидратов; такими же смесями являются и все ее производные, например, ацетаты:



Таким образом, целлюлоза—вещество неоднородное, подобно тому, как неоднороден твердый парафин из нефти, который тоже не является химическим индивидуумом, но состоит из членов гомологического ряда $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$. Поэтому все данные о химическом составе имеют для целлюлозы и ее производных лишь среднее статистическое, а не абсолютное значение. О попытках Штаудингера определения молекулярного веса целлюлозы в медно-аммиачных растворах и ацетилцеллюлозы в крезоле—см. выше, стр. 540 и 549.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не позволяет сделать с безусловной достоверностью выбор между обеими теориями, но все же следует признать, что при данном уровне наших знаний нужно отдать предпочтение теории К. Мейера и Марка, так как все физико-химические свойства и реакции целлюлозы указывают, как это вполне правильно подчеркивает в своей книге Гесс, на мицеллярное строение ее, отвергаемое, однако, Штаудингером. Кроме того, колоссальные нитевидные молекулы целлюлозы, как их принимает Штаудингер, менее вероятны, чем сравнительно небольшие цепи по К. Мейеру и Марку. Другие природные высокомолекулярные вещества (например, белки, каучук) тоже обладают, по новейшим данным, скрытно-кристаллическим, мицеллярным строением. Но во всяком случае и теорию К. Мейера и Марка нельзя считать идеальной, многое в ней не вполне ясно и требует углубленной экспериментальной проработки, при чем желательны изыскать и применить новые методы исследования; но самый принцип построения частиц целлюлозы передается ею, по видимому, более или менее правильно.

43) К стр. 381.—Полимеризация

В новейшее время появилось много новых работ по вопросу о механизме полимеризации и о строении образующихся продуктов.

В первую очередь следует указать на многочисленные исследования Штаудингера, который изучил полимеризацию формальдегида,¹ окиси этилена,² хлористого аллила,³ винилбромида,⁴ несимм. дихлорэтилена,⁵ акриловой кислоты,⁶ стирола,⁷ α -метилстирола⁸ и др. В этих работах Штаудингер доказывает, что полимеризация ведет к образованию длинных нитевидных молекул, иногда эти нити двойные (кольцевое строение).

Полиоксиметилены имеют, например, молекулы в виде простых нитей; Штаудингеру удалось даже получить продукты полимеризации формальдегида с волокнистым строением. Рентгеноскопические исследования,⁹ пови-

¹ Ber. 61, 2427 (1928); A. 474, 145 (1929).

² Ber. 62, 2395 (1929).

³ A. 480, 92 (1930).

⁴ Helv. 13, 805 (1930).

⁵ Helv. 13, 832 (1930).

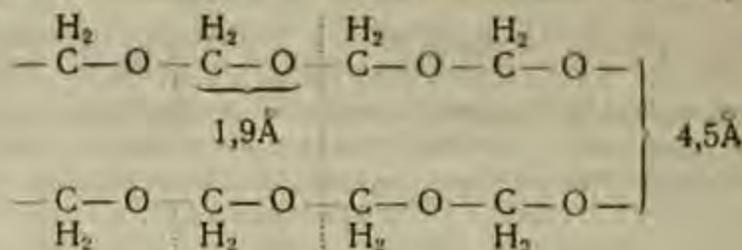
⁶ Ber. 64, 2091 (1931).

⁷ Ber. 62, 241, 2909, 2912, 2921 (1929); 64, 398 (1931).

⁸ Ber. 62, 442 (1929).

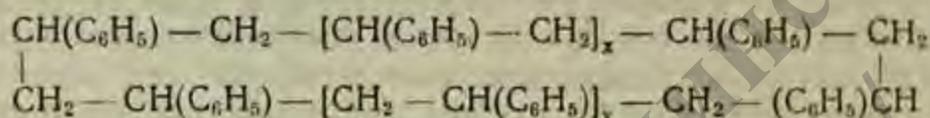
⁹ Ph. Ch. 126, 425 (1927).

димому, подтверждают такое строение и указывают на следующие абсолютные размеры отдельных звеньев цепи и расстояние цепей друг от друга:

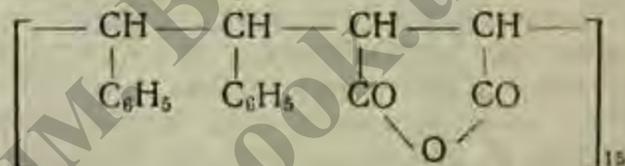


Штаудингер уподобляет строение целлюлозы строению полиоксиметиленов.

Полистиролы имеют кольцевые молекулы (двойные нити), что подтверждается рентгеноскопическими исследованиями Каца.¹



Все исследованные случаи касались полимеризации однородных молекул (гомополимеризация). Вагнер-Жорегг² впервые показал, что и неодинаковые ненасыщенные молекулы могут соединяться в большие комплексы (гетерополимеризация). Он нагревал, например, смесь стильбена с малеиновым ангидридом в ксилольном растворе и получил белую, аморфную, неплавкую массу. Состав продукта соответствует молекулярным соотношениям обеих компонент, молекулярный вес соответствует соединению 15 молекул стильбена с 15 молекулами малеинового ангидрида



Результаты, полученные Вагнер-Жореггом весьма интересны: они указывают на возможность закономерного построения длинных нитевидных молекул из различных компонент, с чем мы можем встретиться и в природных высокомолекулярных веществах, например, в высших углеводах. Можно, например, допустить, что цепи в мицеллах целлюлозы в некоторых случаях могут содержать, наряду с остатками глюкозы, остатки глюкуроновой кислоты (оксицеллюлоза), или ксилозы; последнее может явиться причиной, обуславливающей присутствие в стенках растительных клеток пентоз, не отделяющихся от целлюлозы при действии щелочей и упорно остающихся при ней (с этой точки зрения эта часть пентозанов является не примесью к целлюлозе, а входит в ее состав).

44) *К стр. 400.*—Ангидриды 2, 3, 6-триметилглюкозы

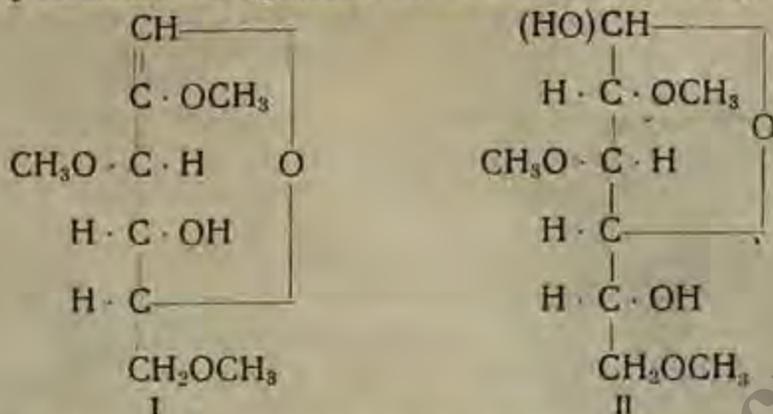
Фрейденберг и Браун³ приготовили ангидрид 2, 3, 6-триметилглюкозы, исходя из триметилцеллюлозы; они приписывают ему конфигурацию XV (стр. 400), конфигурацию же XVI отвергают—по их соображениям она не может существовать вследствие напряжений внутри молекулы (пространственная модель). В отличие от метилированной целлюлозы, ангидрид Фрейденберга и Брауна перегоняется без разложения в высоком вакууме (темп. кип. 83—85° при давлении в 0,1 мм); он не показывает склонности к ассоциации.

¹ Katz, Z. Angw. 42, 828 (1929).

² Wagner-Jauregg, Ber. 63, 3212 (1930).

³ Freudenberg, Braun, A. 460, 288.

Далее Фрейденберг и Браун, повторяя опыты Гесса, обнаружили, что препарат Гесса показывает присутствие гидроксильной группы и двойной связи, что указывает на примесь ненасыщенного ангидрида (I):



Проверив свои опыты, Гесс¹ признал справедливость замечаний Фрейденберга. Попытки Гесса получить ангидрид триметил-γ-глюкозы (II) не увенчались успехом.

45) *К стр. 441.* — Элементарный параллелепипед целлюлозы. Новейшие рентгеноскопические исследования² природных волокон указывают на моноклиническую форму элементарного параллелепипеда целлюлозы: $a=8,3$, $b=10,3$, $c=7,9 \text{ \AA}$; $\beta=84^\circ$; в нем помещаются 4 группы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

46) *К стр. 412.* — Рентгенограммы мерсеризованной целлюлозы

По измерениям Андресса³ элементарный параллелепипед мерсеризованной целлюлозы имеет следующие размеры $a=8,1$, $b=10,3$, $c=9,1 \text{ \AA}$, $\beta=62^\circ$. Рентгенограммы указывают на присутствие остатков целлобиозы. Пространственная решетка мерсеризованной целлюлозы соответствует более устойчивому состоянию.

Гесс и Трогус⁴ рентгеноскопически исследовали действие растворов NaOH различных концентраций на волокна рами. При применении 0—9% растворов NaOH получаются рентгенограммы лишь неизменной целлюлозы, при 12—19% рентгенограммы алкалицеллюлозы I (главный период = $10,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$), при 21—45% — рентгенограммы алкалицеллюлозы II (главный период = $15,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$, „полуторный период“). Смешанные рентгенограммы получаются лишь в узких пределах концентраций: 9—12% и 19—21%. Алкалицеллюлоза I превращается при сушке в алкалицеллюлозу III с тем же главным периодом (обратимый процесс). По наблюдениям Гесса, ксантогенат целлюлозы, полученный Лизером (см. выше, стр. 536), дает рентгенограмму алкалицеллюлозы III, содержит, следовательно, еще неизменную алкалицеллюлозу; стехиометрические выводы Лизера поэтому неправильны.

47) *К стр. 416.* — Рентгенограммы нитроцеллюлозы

По измерениям Гесса и Трогуса⁵ тринитрат целлюлозы обладает главным периодом = $25,48 \pm 0,14 \text{ \AA}$, этот период хорошо соответствует пятикратному размеру группы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.⁶ Они получили рентгенограммы: 1) непосредственно после нитрования, 2) после промывки водой, 3) после стабилизации

¹ Hess, Micheel, A. 466, 100.

² K. Meyer, Mark, Ph. Ch. Abt. B. 2, 115, (1929); Andres s, ibid. 380.

³ Andres s, Ph. Ch. Abt. B. 4, 190 (1929).

⁴ Hess, Trogus, Ph. Ch. Abt. B, 11, 381 (1931).

⁵ Hess, Trogus, Ph. Ch. Abt. B. 12, 268 (1931).

⁶ Гесс и Трогус [Hess, Trogus. Ph. Ch. Bodenstein-Festband, 385 (1931)] доказывают, что для целлюлозы и ее производных характерен главный период $I = f \cdot 5,15 \text{ \AA}$, где $f=2, 3, 4$ или 5.

(кипячением с водой, с метиловым спиртом, с 50% уксусной кислотой). Оказалось, что в рентгенограммах (1) интерференционные полосы почти неза-



Рис. 6. Нитроцеллюлоза из волокон рами, пропитанная нитрующей смесью.



Рис. 7. Нитроцеллюлоза из рами, промытая водой, не стабилизированная, влажная.

метны, во (2) — неясные интерференции, соответствующие волокнам, в (3) — резкие интерференции настоящей нитроцеллюлозы (см. рис. 6, 7 и 8).



Рис. 8. Тринитроцеллюлоза из волокон рами, стабилизированная кипячением с 50% уксусной кислотой, влажная или сухая.

Гесс объясняет это тем, что существуют 2 формы нитроцеллюлозы (аналогия с ацетатами целлюлозы I и II; превращение I во II необратимое, так как стабилизированная нитроцеллюлоза (II) не превращается в (I) при соприкосновении с нитрующей смесью. Процесс стабилизации вызывает своего рода перекристаллизацию, превращение в вещество с другой кристаллографической решеткой (ср. выше, стр. 545). Стабилизация достигается только кипячением с соответствующими жидкостями, но не воздействием их при обыкновенной температуре.

Трилла¹ нашел, что волокнистая нитроцеллюлоза с различным содержанием азота дает рентгенограммы 4 типов: 1) с содержанием N больше 12% — преобладает решетка тринитрата; 2) с содержанием N от 10 до 12% — преобладает аморфная фаза, кристаллическая выражена слабо, интерференции же, соответствующие природной целлюлозе, не наблюдаются; 3) с содержанием N от 2,17 до 6,17% — аморфная рентгенограмма природной целлюлозы; 4) с содержанием N 0,15% — диаграмма одной природной целлюлозы. Трилла выводит заключение, что для объяснения рентгенограмм слабо нитрованной

¹ Trillat, C. 1931 I 3229.

целлюлозы возможны 3 допущения: 1) продукт является смесью тринитрата с неизменной целлюлозой (это мнение было уже раньше высказано Герцогом); 2) в цепях остатки глюкозы этерифицированы неравномерно, вследствие чего не могут образоваться правильные кристаллиты; 3) она является смесью моно-ди-и тринитратов. Наиболее вероятным Трилла считает второе предположение.

Такое же явление наблюдается и в случае ацетилцеллюлозы: с уменьшением содержания ацетильных групп кристаллическая фаза постепенно исчезает, уступая место аморфной фазе, затем появляется рентгенограмма природной целлюлозы.

48) *К стр. 418.*—Рентгенограммы триметилцеллюлозы

По измерениям Марка и Сузича¹ рентгенограммы триметилцеллюлозы указывают на главный период = $10,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$.

49) *К стр. 434.*—Молекулярный вес фиброина шелка

На стр. 562 мы уже указывали на отсутствие прямой связи между размерами элементарного параллелепипеда и молекулярным весом. Кроме того, в химии белковых веществ в новейшее время совершилась эволюция взглядов на их строение, аналогичная эволюции взглядов на строение целлюлозы и других высших углеводов, и для многих белковых веществ доказано рентгеноскопически мицеллярное строение. К. Мейер и Марк² выводят из рентгенограмм фиброина шелка сходство его строения со строением целлюлозы; по измерениям Герцога и Краткого³ элементарный параллелепипед фиброина шелка моноклинической системы имеет следующие параметры: $a = 9,68$, $b = 7,00$, $c = 8,80 \text{ \AA}$, $\beta = 75^\circ 50'$.

Вальдшмидт-Лейтц,⁴ Гернгросс и сотрудники⁵ и др.,⁶ основываясь на своих исследованиях, высказываются также за строение белковых веществ, в частности белковых веществ животных покровов, из длинных полипептидных цепей.

Большой молекулярный вес белковых веществ подтверждается также определением его по ультрацентрифугальному методу Сведбергом.⁷ Сведберг подразделяет все белковые вещества на 2 группы: 1) гемоцианины с молекулярным весом в несколько миллионов (гемоцианины крови *Helix Pomatia* и *Limulus polyphemus*) и 2) все другие белковые вещества с молекулярным весом от 35 000 до 210 000.

Маррак и Хевитт⁸ определили молекулярный вес кристаллического яичного альбумина из осмотического давления его растворов и нашли его равным 43 000.

¹ Mark, Susich, Ph. Ch. Abt. B, 9, 157 (1930).

² K. Meyer, Mark, Ber. 61, 1932 (1929); Der Aufbau u. s. w. стр. 221; Z. Angw. 41, 935 (1928).

³ Ph. Ch. Abt. B, 5, 297 (1929).

⁴ Waldschmidt-Leitz, Schukmann, Ber. 62, 1891 (1929).

⁵ Ber. 63, 1603 (1930); Ph. Ch. Abt. B, 10, 371 (1931); Bio. 228, 409 (1930); C 1931 I 3574.

⁶ Astbury, Street, C. 1931 II 655.

⁷ The Svedberg, Nature, 123, 871 (1929); Carpenter, Am. Soc. 53, 1812.

⁸ Marrack, Hewitt, Biochemical Journ., 23, 1079 (1929).

Главнейшие достижения химии целлюлозы за 1932 и 1933 г.¹

За последние два года в мировой научной литературе появилось довольно много новых работ по химии целлюлозы, которые хотя и не имеют особенно важного, решающего значения для основных теорий в этой области, но тем не менее выявляют результаты все углубляющейся и методологически совершенствующейся проработки многочисленных проблем, связанных с химическими превращениями целлюлозы.

Остановимся, прежде всего, на работах автора этой книги — К. Гесса и его школы, и на эволюции его теоретических воззрений на строение природных целлюлозных волокон и самой целлюлозы. Хотя теоретические взгляды Гесса, изложенные в его книге, и не получили подтверждения в экспериментальных работах последнего времени, но все же он и созданная им школа играют роль выдающегося научного центра по разработке теоретических и практических вопросов, связанных со структурой природных и искусственных волокон, а также и самой целлюлозы и ее производных. Новейшие работы Гесса и выводы его нашли отражение в двух докладах, сделанных им: первый 29 октября 1932 г. на VI Менделеевском съезде в Харькове и второй 27 октября 1933 г. на 50-летнем юбилее Прусской высшей текстильной школы в Крефельде.

На Менделеевском съезде Гесс высказался, в основном, следующим образом: в настоящее время принимают большей частью строение из цепей главных валентностей у молекул высокомолекулярных органических соединений — целлюлозы, каучука, белковых веществ, многочисленных синтетических продуктов конденсации и полимеризации; такой структурой пытаются объяснить коллоидные свойства, явления набухания, вязкость растворов, способность образовывать пленки и нити и т. д. В противовес таким взглядам Гесс делает попытку доказать, что многие „коллоидные“ свойства целлюлозы зависят от других причин, главным образом от организации или морфологического строения волокон. При морфологическом, рентгеноскопическом и химико-препаративном изучении природных волокон Гесс нашел, что свойства их зависят от взаимодействия целого ряда процессов, как химического, так и морфологического характера. Лишь при отграничении этих разнородных процессов друг от друга явится возможность суждения о том, насколько характерные свойства волокон обуславливаются химическим строением целлюлозы.

Основываясь на своих наблюдениях, Гесс делает важный вывод, что особенно ценные в технологическом отношении свойства — вязкость растворов, их способность давать пленки и нити — в первую очередь зависят от морфологического строения природных волокон. Явления набухания Гесс изучал главным образом на системах: целлюлоза — медноаммиачный раствор — едкий натр и целлюлоза — едкий натр; в виде примера набухания в органических жидкостях Гесс исследовал набухание нитроцеллюлозы в ацетоне, камфоре

¹ Так как вышеприведенные (на стр. 519–569 этой книги) дополнения были составлены примерно 2 года тому назад и обзор литературы закончен 1931 г., то добавлена эта заключительная глава, чтобы книга, выходящая в 1934 г., не явилась бы частично устаревшей.

и т. д., процесс же растворения изучался им на системе целлит—ацетон и др. Во всех превращениях, которым подвергают целлюлозу, Гесс придает первостепенное значение оболочкам (*Fremdhautsystem*), которые как бы обволакивают мицеллы целлюлозы; ему не удалось, однако, изолировать вещество этих оболочек.

Далее он настаивает на том, что до сих пор ни один химик не имел еще в руках чистой целлюлозы, свободной от этих оболочек, и утверждает, что если бы удалось достигнуть полной очистки целлюлозы, то она потеряла бы специфические свойства высокомолекулярного вещества и оказалась бы весьма простым углеводом; с другой стороны, если бы когда-нибудь удалось синтезировать целлюлозу, то она, будучи лишена системы природных оболочек, не имела бы волокнистой структуры и вела бы себя во всех отношениях иначе, чем природная целлюлоза. По его мнению, раз нам неизвестна пока химически чистая целлюлоза, все существующие теории ее строения не имеют под собой достаточного экспериментального обоснования и не могут претендовать на всеобщее признание.

В своем втором докладе (в Крефельде) Гесс высказывается в общем в таком же смысле. При изучении внешних воздействий на внутреннее кристаллическое вещество (собственно целлюлозу) и на систему оболочек, Гесс применил 3 метода: 1) рентгеноскопическое изучение, 2) препаративное изолирование внутреннего вещества волокон и сравнение его свойств со свойствами волокон, 3) кинематографическое изучение действия реагентов на волокна. Первый способ не всегда, однако, позволяет с уверенностью решить, произошло ли химическое изменение внутреннего вещества, что обнаруживается, обычно, по изменению рентгенограмм, но иногда и при изменении рентгенограммы химическое изменение отсутствует, причиной же изменения является полиморфия кристаллографической решетки целлюлозы; с другой стороны, если даже рентгенограмма осталась неизменной, то все же не исключена возможность химического воздействия, которое могло ограничиться лишь поверхностью мицелл, что не обнаруживается рентгеноскопически вследствие распределения продукта реакции тонким слоем на поверхности мицелл. Например, при ацетилировании целлюлозы рентгенограмма меняется лишь при содержании связанной уксусной кислоты не меньше 38,7%; лишь тогда наряду с интерференциями, характерными для природной целлюлозы, появляются интерференции ацетилцеллюлозы; по мере прогрессирующего ацетилирования на первый план выступает рентгенограмма триацетата, вытесняющая рентгенограмму природных волокон. Но содержание 38,7% уксусной кислоты соответствует тому, что примерно половина всех гидроксильных групп целлюлозы ацетилирована, что указывает на то, что реакция этерификации не идет равномерно, проникая от поверхности вглубь волокна, а происходит на поверхности отдельных мицелл (известно, что, судя по форме и размерам мицелл, примерно половина гидроксильных групп целлюлозы лежит именно на поверхности мицелл). Иногда реагирование ограничивается лишь этой поверхностью—например, при крашении или протравливании волокон—как раз при этих процессах рентгенограммы волокон не изменяются и трудно решить, является ли такое взаимодействие простой адсорбцией, или же имеет место образование настоящего химического соединения.

Гесс снова обращает внимание на дуализм целлюлозы, на полиморфизм самой целлюлозы и большинства ее производных. Целлюлозе I (природной целлюлозе) и целлюлозе II (гидратцеллюлозе) соответствуют 2 ряда полиморфных соединений: две алкалицеллюлозы (рентгеноскопически Гесс установил существование даже 4 различных алкалицеллюлоз), две меднощелочных целлюлозы, две ацетилцеллюлозы, две гидразинцеллюлозы, два соединения Кнехта с HNO_3 , два соединения с HClO_4 и т. д.

Рентгеноскопически и по методу измерения изменения показателя преломления двойных жидких смесей, Гесс доказал существование определенных соединений нитроцеллюлозы с кетонами (ацетоном, циклогексаном, метил-

циклогексаноном, фенхоном и камфорой), имеющих характер вернеровских координативных комплексов;² эти продукты присоединения также показывают вышеупомянутый дуализм. По мнению Гесса, соединения эти имеют первостепенное значение при растворении эфиров целлюлозы и от них зависят также наблюдающиеся изменения растворов при хранении (явления старения растворов), связанные с расщеплением этих комплексов или с превращением формы I в форму II; при прядении же выделение эфиров может совершаться или в виде таких двойных соединений, или сопровождаться их разложением.

Далее Гесс сообщает, что ему удалось получить из хлороформенных растворов кристаллических препаратов метилцеллюлозы волокнистые кристаллические агрегаты, дающие такую же рентгенограмму, свойственную волокнам, как и волокнистая метилцеллюлоза, полученная метилированием природных волокон. Однако, все другие свойства полученных таким образом волокон совершенно отличны от свойств природных волокон: у них отсутствует механическая прочность, гибкость, способность к набуханию, пластичность, способность давать пленки и нити и т. д. Гесс объясняет это тем, что свойства природных волокон обусловлены не кристаллическим внутренним содержанием их, т. е. не собственно целлюлозой, а системой некристаллических оболочек, которые не дают характерных рентгенограмм и не влияют поэтому на рентгенограммы волокон.

Изучая с помощью микроскопических кинематографических снимков процессы набухания целлюлозы и ее производных, Гесс³ пришел к выводу, что, вообще говоря, следует различать 2 фазы набухания: сущность первой из них заключается в образовании соединения между целлюлозой и реагентом, при чем реагент внедряется в решетку целлюлозы без заметного увеличения объема волокна; во время же второй фазы волокно набухает и приобретает характерные пластически-эластические свойства, при чем во многих случаях вторая фаза непосредственно ведет за собою растворение. Главную роль в видимых глазу процессах набухания играет система оболочек, имеющих свойства полупроницаемых мембран, и осмотическое давление, повышающееся внутри клеток по мере набухания; когда осмотическое давление превысит границу прочности оболочек, то они лопаются, и внутреннее содержимое их может перейти в раствор. Внутри набухших волокон Гесс обнаружил броуновское движение. Во вторую фазу набухания волокно уже не является твердым телом, а представляет собой как бы трубку с эластичными стенками, наполненную коллоидной жидкой фазой. Такие же явления наблюдал Гесс с натуральным шелком, шерстью и даже с желатиной, которая была предварительно диспергирована, затем снова выделена из раствора.

Механическая прочность природных волокон зависит, по мнению Гесса, не от внутреннего содержимого их (целлюлозы), а от системы оболочек и междуцеллюлярного вещества. Образование хрупкой гидро- и окси-целлюлозы зависит от разрушения этой системы оболочек.

В моем докладе, сделанном на VI Менделеевском съезде непосредственно после доклада Гесса, я подверг критической оценке главнейшие методы, применявшиеся до сих пор для выяснения строения как целлюлозы, так и других высокомолекулярных веществ, а затем и современные теории их строения. В результате пришлось отдать предпочтение, при существующем уровне наших знаний, мицеллярной теории К. Мейера и Марка, которая несомненно более правильно трактует самый принцип построения частиц высокомолекулярных соединений, чем соперничающая с ней теория Штаудингера.⁴ С течением времени теория эта должна, конечно, по мере накопле-

² Hess, Trogus, Tomonari, Ztschr. physikal. Chemie, раздел В 16, 351 и 374 (1932); 17, 241 (1932).

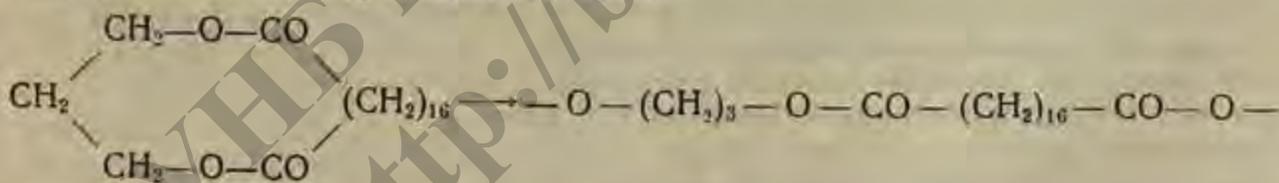
³ Hess, Rabinowitsch, Kolloid-Ztschr. 64, 257 (1933).

⁴ На этом вопросе я здесь не останавливаюсь, так как он был уже отчасти освещен в моих дополнениях, более же полно — в моем докладе на VI Менделеевском съезде, который печатается в Трудах съезда.

ния наших знаний в этой области, эволюционировать в сторону углубления и уточнения, затем будет заменена какой-либо другой более совершенной теорией, но на ближайшем отрезке времени мы смело можем пользоваться ею при научных исследованиях в области высокомолекулярных соединений вообще и целлюлозы в частности. Мы можем и должны руководствоваться ею и при изучении и усовершенствовании целого ряда технологических процессов, имеющих дело с высокомолекулярными веществами. Без помощи теории, объединяющей по возможности все химические и физико-химические превращения целлюлозы, мы не сможем выйти из „сплошной кухни“ и „эмпирических закоулков“, в которых до сих пор пребывают, к сожалению, целые отрасли нашей социалистической промышленности, например, пластмасс, кинофильм, лаков, а отчасти, хотя в меньшей степени, и искусственного волокна.

В другом докладе, сделанном мною 22 ноября 1932 г., „О сущности строения высокомолекулярных веществ и о возможности получения искусственного волокна из синтетических продуктов“, ⁵ была показана неправильность взглядов К. Гесса о независимости свойств природных волокон от строения самой целлюлозы. Доказательства основаны на том, что, как показали новейшие исследования, особенно Каротерса ⁶ в лаборатории американского концерна Дюпон в Вильмингтоне, синтетические высокомолекулярные вещества, совершенно лишенные каких-либо посторонних оболочек, показывают тем не менее, при придании им формы нити прядением или вытягиванием, полное сходство с природными целлюлозными волокнами не только в отношении рентгенограмм, но и по их механическим и физическим свойствам, при чем непременным условием возможности получения таких синтетических волокон является линейная форма молекул и достаточная длина их. Каротерс показал, что продукты полимеризации веществ, принадлежащих к самым разнообразным классам органических соединений, могут быть легко превращены в прочные и гибкие, эластичные, ориентированные волокна, сходные с природным шелком, при условии, если полимеры эти имеют линейную структуру и длинные цепи. Каротерс называет эти высокомолекулярные продукты „суперполимерами“.

Наиболее подробно изучен им суперполимер триметиленгликолевого эфира гексадекамтилендикарбоновой кислоты:



Нить может быть получена из расплавленного полимера (т. пл. 74—75°) вытягиванием с помощью палочки, или же прядением 23% раствора его в хлороформе через фильеры с отверстиями диаметром в 0,01 мм в шахту с температурой в 30°, собирая нить в центрофугу; получается нить с элементарными волокнами толщиной в 0,002 мм. При прядении можно обойтись совсем без растворителя, применяя расплавленный эфир и подогревая фильеру. Можно прясть с сильной вытяжкой, при чем свойства нити в значительной степени зависят от вытяжки — без нее получается механически непрочная, непрозрачная и неблестящая нить, если же применить при прядении достаточную вытяжку, то образуется прозрачная, сильно блестящая нить, гораздо более прочная, чем исходная масса, и очень гибкая. Рентгенограммы их совершенно различны — у непрозрачной нити кристаллиты не ориентированы, прозрачная же дает рентгенограммы с сильно выраженной ориентацией мицелл. Если нить, спряденную без вытяжки, подвергнуть растяжению при 35°,

⁵ Журнал химической промышленности, 1933 г. № 2, стр. 13—16.

⁶ Carothers, Williams, Collins, Kirbi, Journ. Americ. chem. Soc. 54, 1579 (1932).

то получается прозрачное, блестящее, ориентированное волокно, при чем прочность его на разрыв увеличивается, примерно, в 6 раз; прочность эта колеблется от 16 до 24 кг на мм² (у хлопка она 28, у шелка 35). Чарч (Charch, Du Pont Rayon) определил крепость такой пряжи в 1,1 г на 1 денье, но истинная прочность ее больше, так как в исследованном образце было много порванных элементарных волокон; прочность в мокром виде не уменьшается, так как волокно это не набухает в воде. Спрессованная горсть пряжи расправляется по прекращении давления, подобно шерсти; по эластичности пряжа эта превосходит обычные виды искусственного шелка, что видно из соответствующих диаграмм, полученных в результате количественного измерения эластичности.

Механическая прочность этих синтетических волокон оказалась всецело зависящей от силы сцепления длинных молекул, т. е. от их длины. Ван-Натта показал, например, что нельзя с успехом прясть нити из полиэфиров оксидекановой кислоты, если их молекулярный вес меньше 7000, свойство же вытягиваться на холоду появляется лишь при молекулярном весе, не меньшем 9000. Пригодная для практических целей крепость и гибкость волокон требует молекулярного веса, не меньшего 12000 и длины нитевидных молекул не меньше 1000 Å. Кроме того, вещество должно быть кристаллично и для достижения большой крепости и гибкости необходима ориентация мицелл вдоль оси волокна.

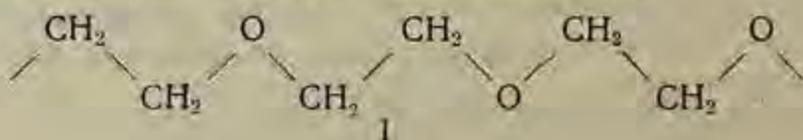
В общем оказалось, что имеются следующие виды длинных линейных молекул, способных к образованию волокон, подобных целлюлозным:

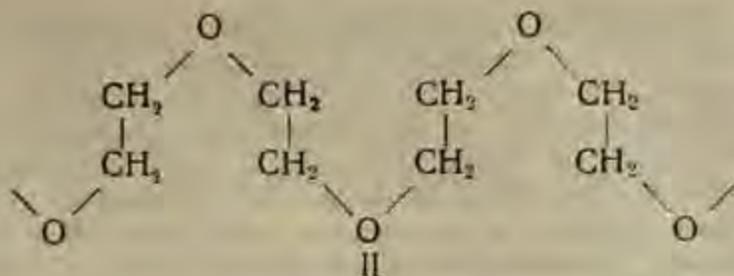
—O—C ₆ H ₁₀ O ₄ —O—C ₆ H ₁₀ O ₄ —O—	Целлюлоза (полуацеталь)
—O—CH ₂ —O—CH ₂ —O—CH ₂ —O—	Полиоксиметилены (Штаудингер)
—O—R—CO—O—R—CO—O—	Полиэфиры (производные оксикарбоновых кислот)
—O—R—O—CO—R'—CO—O—R—O—CO—R'—	Полиэфиры (производные гликолей и дикарбоновых кислот)
—O—CO—R—CO—O—CO—R—CO—O—	Полиангидриды
—NH—R—CO—NH—R'—CO—NH—	Природный шелк (полиамид).
—O—R—CO—NH—R'—CO—NH—	Смешанные полиэфиры (полиамиды).

Таким образом, способность образовать волокна тесно связана с существованием длинных нитевидных молекул; если же форма их какая-либо другая, то волокна никогда не образуются, в чем можно убедиться на примерах многих других высокомолекулярных соединений, из которых не удается получить волокон. Поясним сказанное хотя бы одним примером: полимер окиси этилена (C₂H₄O)_x, исследованный Штаудингером, имеет коэффициент полимеризации x от 3 до 300. Члены этого полимерно-гомологического ряда хотя и оказались при рентгеноскопическом исследовании кристаллическими, но все же они неспособны к образованию волокон. Изучая вязкость их растворов в диоксане, Штаудингер вычислил, что если принять для их молекул обычную зигзагообразную форму (I), то константа K_m в его формуле

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M,$$

связывающей удельную вязкость η_{sp} с концентрацией c и молекулярным весом M, должна равняться для растворов полиоксиэтиленов в диоксане $2,55 \cdot 10^{-4}$, тогда как при меандровой форме молекул (II) $K_m = 1,7 \cdot 10^{-4}$. Эмпирическим путем было найдено, что $K_m = 1,8 - 1,9 \cdot 10^{-4}$, что говорит в пользу меандровой формы молекул полиоксиэтиленов:



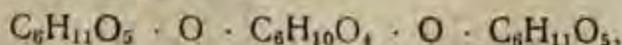


Штаудингер рассматривает полиоксиэтилен, как прототип крахмала, и приписывает этому последнему тоже меандровую форму молекул, чем и объясняется тот факт, что ни сам крахмал, ни его производные не дают волокон.

Линейные молекулы отсутствуют и у многих других, как природных, так и синтетических высокомолекулярных веществ, которые, в добавок, являются еще и аморфными и по этим двум причинам не могут быть получены в волокнистом виде; сюда относятся, например, лигнин, продукты конденсации альдегидов с фенолами (типа бакелитов), глипталевые смолы, галалит и мн. др.

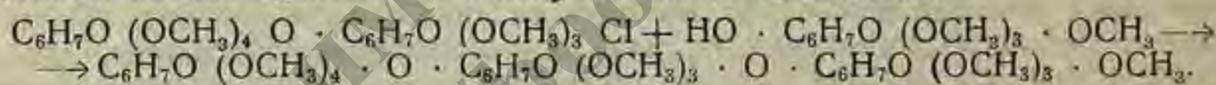
Таким образом, в противоположность воззрениям Гесса, главным фактором, обуславливающим возможность образования волокон и определенным образом влияющим на их свойства, является наличие длинных нитевидных молекул, т. е. определенное химическое строение их; в этом отношении и целлюлозные волокна не могут представлять какого-либо исключения из общего правила. Целлюлоза отнюдь не является поэтому, как это утверждает Гесс, каким то „очень простым углеводом“,—она представляет собой высокомолекулярное вещество, химические и физические свойства которого зависят, в первую очередь, от наличия длинных цепей главных валентностей, ассоциированных в мицеллы за счет остаточного сродства. Морфологические особенности строения природных целлюлозных волокон играют, несомненно, весьма большую роль в явлениях набухания и при различных химических воздействиях, но все же основным фактором, определяющим как химический, так и физический характер целлюлозы, является ее мицеллярное строение. С этой точки зрения легко истолковываются также и вышеупомянутые опыты Гесса с волокнистыми кристаллическими образованиями метилцеллюлозы; нет никакого противоречия в том, что волокна эти дают рентгенограмму волокна, тогда как сами они не обладают механическими свойствами природных волокон. Дело в том, что уже в предыдущие годы было установлено, что способность образовать видимые кристаллы (макротриплеты) связана у производных целлюлозы с сильной деструкцией ее мицелл и цепей, поэтому несомненно, что в кристаллах продукта метилирования целлюлозы мы имеем дело с продуктами ее деструкции—с метилированными целлодекстринами с сильно разрушенными мицеллами и значительно укороченными цепями, что вполне соответствует, согласно вышеизложенному, отсутствию механической прочности и других, характерных для обычных волокон, свойств; таким образом, оба признака (рентгенограмма волокна и непрочность) не противоречат один другому.

В связи с вопросами о строении целлюлозы, оживленный обмен мнениями завязался в самое последнее время относительно структуры целлотриозы ($C_{18}H_{32}O_{16}$)—трисахарида, полученного в качестве промежуточного продукта при неполном гидролизе целлюлозы сверхконцентрированной соляной кислотой. Дело в том, что образование целлотриозы, которой обычно придают строение глюкозида-глюкозида-глюкозы:



говорит в пользу существования в молекуле целлюлозы длинных цепей главных валентностей, состоящих из глюкозидоподобно соединенных между собою остатков глюкозы, и против теории Гесса, приписывающего целлюлозе

формулу ассоциированного ангидрида глюкозы. Обсуждая вопрос о строении этого трисахарида, Гесс⁷ выдвигает на передний план сделанное им наблюдение о неоднородности препаратов целлотриозы: первые фракции, полученные при фракционировании ее из растворов в метиловом спирте (испарением при обыкновенной температуре) дают рентгенограммы, соответствующие гидратцеллюлозе, следующие фракции—аморфные, из которых при растворении в этиловом спирте и испарении раствора получают препараты с рентгенограммами, соответствующими целлотриозе. Так как целлотриозу удается таким образом разделить с помощью растворителей на неодинаковые фракции, то она является, по мнению Гесса, не обычным трисахаридом, а комплексным соединением, не содержащим глюкозидных связей. При определении молекулярного веса целлотриозы по методу изотермической дистилляции Гесс нашел, что при понижении концентрации растворов ее ундекаметилата она расщепляется сначала на $C_6 + C_{12}$, а затем C_{12} распадается в свою очередь на $C_6 + C_6$, при чем переходы совершаются скачками, без установления равновесия; на молекулярный вес влияет не только концентрация раствора, но и концентрация водородных ионов. Эта работа Гесса вносит большую неясность в вопрос о строении микромолекулярных полисахаридов (олигосахаридов), она указывает, как будто, на возможность построения их молекул по двум совершенно различным принципам: во-первых, за счет главных валентностей, через посредство глюкозидных связей (как, например, в целлобиозе), и, во-вторых, за счет побочных валентностей (координативная связь, как в целлотриозе). Другие исследователи категорически выступили, однако, против Гесса. Например, Цехмейстер,⁸ повторяя опыты фракционирования целлотриозы (и ее ацетата), не обнаружил какого-либо изменения ее физических констант, ни появления рентгенограммы гидратцеллюлозы; целлотриоза является поэтому вполне нормальным, однородным олигосахаридом, что подтверждается также и синтезом ее ундекаметилата (декаметил- β -метилцеллотриозида) действием хлоргидрина гептаметилцеллобиозы на триметил- β -метилглюкозид, при чем синтетический препарат оказался вполне идентичным с полученным из целлюлозы:⁹



Синтез этот ставит вне всякого сомнения наличие нормальных глюкозидных связей между тремя остатками глюкозы в молекуле целлотриозы и опровергает взгляды Гесса на ее строение; остается предположить, что он работал с не вполне чистыми и неоднородными препаратами целлотриозы.

В последнее время все большее значение приобретает в группе высших углеводов метод оценки длины их цепей по количественному определению концевых групп. Он имеет несколько видоизменений; в применении к целлюлозе можно, например, определять альдегидную группу, находящуюся на одном конце цепочки из остатков глюкозы¹⁰ (метод иодных чисел Бергманна и Махемера, см. выше, стр. 533), или же остаток глюкозы с 4 (ОН), находящийся на другом конце цепочки (метод Хеуордса и Ирвина. См. формулу на стр. 537).

При критической оценке пригодности метода Бергманна и Махемера для определения молекулярного веса целлюлозы следует заметить, что почти неизбежная примесь к препаратам целлюлозы восстанавливающих веществ, например трудноотделимых низкомолекулярных продуктов деструкции целлюлозы, повышает иодные числа и в результате получают пониженные значения молекулярного веса для препаратов целлюлозы.

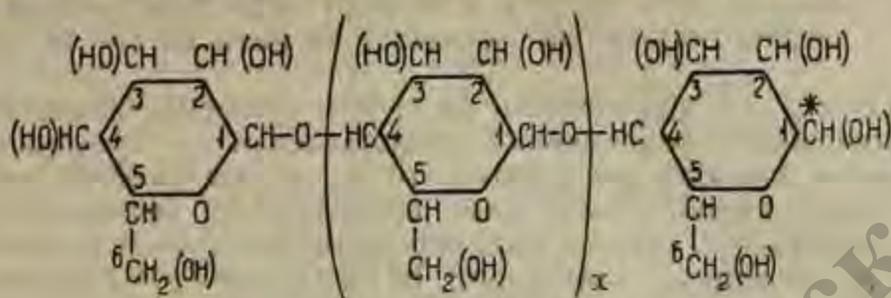
⁷ Hess, Trogus, Dziengel, Ber. 65, 1454 (1932); 66, 276 (1933); Hess, Ulmann, A., 498, 77 (1932); Ber. 66, 495 (1933); Trogus, Naturwiss., 20, 317 (1932).

⁸ Zechmeister, Mark, Toth, Ber. 66, 269 (1933).

⁹ Freudenberg, Nagai, A. 494, 63 (1932).

¹⁰ Активная альдегидная группа отмечена на формуле звездочкой.

Некоторое сходство с методом иодных чисел имеет способ, предложенный недавно Э. Шмидтом;¹¹ по мнению этого исследователя, в конце целлюлозной цепи стоит не альдегидная группа, как это обычно принимают, а карбоксил. Исследуя древесину красного бука (*Fagus sylvatica*), он нашел в целлюлозе, выделенной обработкой двуокисью хлора и пиридином, содержание 0,28% COOH, что соответствует наличию, примерно, 96 остатков глю-



козы в целлюлозной молекуле. Ксилан, присутствующий в той же древесине и отделенный от целлюлозы с помощью 5% раствора NaOH, тоже содержит карбоксильные группы, количество которых (1,86%) указывает на то, что цепь ксилана состоит из 32 остатков ксилозы. Целлюлоза хлопка и так называемая целлюлоза В (полученная действием *Bact. xylinum* на сахар, см. ниже) содержат то же самое количество (0,28%) карбоксиллов (содержание карбоксильных групп во всех случаях определялось по методу кондуктометрического титрования). Нужно, однако, заметить, что выводы Шмидта вызывают большие сомнения и во всяком случае нуждаются в тщательной экспериментальной проверке, так как принятие наличия карбоксильной группы в конце целлюлозной цепи противоречит всем прежним данным относительно строения целлюлозы, на которых основан, например, вышеупомянутый метод иодных чисел. Возбуждает сомнение уже то, что самые разнообразные препараты целлюлозы показывают по Шмидту одно и то же содержание (0,28%) карбоксиллов, тогда как мы знаем, что препараты эти неоднородны и являются сложными смесями членов полимерно-гомологического ряда с цепями различной длины. Гораздо более вероятно предположить, что карбоксильные группы, определяемые Шмидтом, принадлежат полиглюкуроновым кислотам, наличие которых в стенках растительных клеток было доказано несколько раньше тем же Шмидтом;¹² уроновые кислоты (галактуроновая и глюкуроновая) содержатся также в пектиновых веществах и древесных камедях, всегда входящих в состав древесины. Можно даже допустить, что отдельные и, вероятно, очень немногочисленные остатки глюкуроновой кислоты содержатся в целлюлозных цепях на ряду с остатками глюкозы, в результате биологического окисления 6-го атома углерода.

Хеуорзс¹³ использовал для определения длины целлюлозных цепей то обстоятельство, что на другом конце цепи имеется остаток глюкозы (левый крайний на вышеприведенной формуле), имеющий четыре свободных гидроксильных группы (у 2-го, 3-го, 4-го и 6-го атомов углерода), тогда как у всех промежуточных остатков глюкозы только по три гидроксильных группы (у 2-го, 3-го и 6-го атомов углерода). Соответственно этому Хеуорзс получил, при гидролизе вполне метилированной целлюлозы, на ряду с преобладающим количеством 2, 3, 6-триметилглюкозы, немного (0,5%) 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы, которую ему удалось количественно выделить дробной перегонкой в высоком вакууме. Основываясь на выходе тетраметилглюкозы, Хеуорзс вычислил, что целлюлозная цепь содержит от 150 до 180 остатков глюкозы (молекулярный вес 25 000—30 000).

¹¹ E. Schmidt, Meinel, Landebaur, Simson, *Cell.* 13, 129 (1932).

¹² E. Schmidt, Meinel, Zintl, *Ber.* 60, 503 (1927).

¹³ Haworth, *Ber. A.* 65, 43 (1932); *Nature* 129, 365 (1932); *Helv.* 15, 693 (1932); *Journ. chem. Soc., London* (1932) 2270.

Свой метод Хеуорзса¹⁴ применил также к определению длины цепей целлодекстринов. Он ацетилировал целлюлозу в мягких условиях и фракционировал полученный ацетат дробным осаждением из различных растворителей, при чем получил 5 фракций, которые отличались друг от друга по физическим свойствам и были сами по себе, по видимому, однородными. Длина их цепей, судя по иодным числам, соответствовала 12—21 остаткам глюкозы. Затем он метилировал эти ацетаты и подверг гидролизу продукты метилирования; выход тетраметилглюкозы указывает на цепи из 11—14 остатков глюкозы.

Метод Хеуорзса чрезвычайно интересен в теоретическом отношении и вполне подтверждает современные представления о строении целлюлозы; что же касается точности результатов, то тут вполне уместно сомнение в возможности количественного отделения сравнительно ничтожного количества тетраметилглюкозы от главного продукта реакции—триметилглюкозы.

В одной из последних своих работ Штаудингер¹⁵ объясняет сравнительно малые (с его точки зрения) молекулярные веса метилатов целлюлозы, найденные Хеуорзсом, тем, что он готовил их, исходя из технических ацетатов целлюлозы, которые сами по себе были уже сильно деструктурированы, так как обычное ацетилирование целлюлозы неизбежно связано с ацетализмом. Метилирование же ацетатов ведется в щелочной среде, благодаря чему не происходит укорочение длины цепей, имеющих в ацетатах, и результаты Хеуорзса ($x=100-200$) подтверждают результаты, полученные с ацетатами раньше Штаудингером ($x=100-360$). Для таких продуктов, обладающих одинаковой степенью полимеризации, но являющихся различными производными одного и того же основного вещества (в данном случае ацетаты и метилаты целлюлозы), Штаудингер предлагает название „полимер-аналоги“. По его мнению, полимерно-гомологичные метилцеллюлозы должны обладать такой же удельной вязкостью, как и соответствующие полимерноаналогичные ацетаты. При экспериментальной проверке этого Штаудингер нашел, что удельная вязкость триацетатов целлюлозы (61—63% связанной уксусной кислоты) и диацетатов (55% связанной уксусной кислоты) одинакова (1,4% растворы в метакрезоле), тогда как у метилатов (34—41% метоксильных групп) вязкость вдвое больше; по мнению Штаудингера, причина расхождения заключается в том, что метоксильные группы метилированной целлюлозы дают оксониевые соединения с крезолом.

В последнее время большое внимание привлекла к себе так называемая „синтетическая целлюлоза“ Гибберта,¹⁶ полученная им из мембран, образованных бактериями *Acetobacter xylinum*, культивированными на растворах глюкозы и других сахаристых веществ. Хотя целлюлоза эта и оказалась вполне идентичной с растительной целлюлозой как в химическом отношении, так и при рентгеноскопическом исследовании,¹⁷ но все же обозначение ее „синтетической“ принципиально неправильно, так как она является таким же продуктом жизнедеятельности организмов, хотя и простейших (бактерий), как и обычная растительная или животная целлюлоза (туницин). Туницин, по новейшим опытам Цехмейстера и Тота,¹⁸ дает при частичном гидролизе сверхконцентрированной соляной кислотой те же самые олигосахариды (целлогексаозу, целлотетраозу и целлотриозу), как и обычная растительная целлюлоза.

Из новейших технических предложений в области гидролиза целлюлозы (вернее, отходов деревообделочных заводов) можно упомянуть, например,

¹⁴ Haworth, Machemer, Journ. chem. Soc., London (1932) 2372.

¹⁵ Staudinger, Scholz, Ber. 67, 84 (1934).

¹⁶ Hibbert, Barsha, Journ. Americ. chem. Soc. 53, 3907 (1931); Hibbert, Tarr, Canadian Journ. Res. 4, 372 (1931).

¹⁷ Khouvine, Champetier, Sutra, Compt. rend. Acad. Sciences 104, 208 (1932).

¹⁸ Zechmeister, Toth, Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem. 215, 267 (1933).

способ Шлюбаха,¹⁹ заключающийся в том, что при обработке газообразным хлористым водородом под давлением в 44 атм. при 20—30° в течение 10 часов целлюлоза превращается в белый порошок, который количественно превращается в глюкозу при гидролизе разбавленной соляной кислотой (1% HCl). Другой новый метод предложен Фрейденобергом;²⁰ он основан на применении фтористоводородной кислоты. Безводная или 95% фтористоводородная кислота расщепляет древесину в течение нескольких минут, при чем лигнин остается, повидимому, неизмененным; из полученного сиропа удаляют фтористый водород пропусканием сухого воздуха при 10—30° и обработкой мелом. Осахаривание происходит также при пропускании газообразного фтористого водорода над измельченной сухой древесиной. Выход глюкозы около 95% от теории.

Переходя к алкалицеллюлозе, остановимся несколько на вопросе об ее полиморфизме,²¹ о котором упоминал Гесс в своем крефельдском докладе (ср. также приведенное на стр. 567). Гесс нашел, что рентгенограмма натронной целлюлозы быстро изменяется при промывке спиртом, при чем алкалицеллюлоза I превращается последовательно в алкалицеллюлозу III и в гидратцеллюлозу; алкалицеллюлоза II более устойчива к промывке спиртом—хотя интерференции ее делаются при этом неясными, но рентгенограмма гидратцеллюлозы не появляется даже через 8 дней. Различные виды алкалицеллюлозы являются, по мнению Гесса, комплексными соединениями со связанной в решетке водой, при чем они устойчивы к действию метилового и этилового спирта лишь при условии, что эти последние содержат воду и NaOH в концентрациях, соответствующих равновесию с давлением диссоциации воды и NaOH в этих комплексах; поэтому Гесс считает, что промывка спиртом непригодна для получения аналитически чистых препаратов алкалицеллюлозы.

Далее Гесс препаративным путем показал, что при образовании алкалицеллюлозы происходит связывание воды. Химический состав обеих форм алкалицеллюлозы (I и II) соответствует 1 молекуле NaOH на 1 группу $C_6H_{10}O_5$; форма I содержит связанную воду в количестве от 4 до 8 H_2O на $C_6H_{10}O_5$, форма II безводная. Но хотя Гесс и рассматривает таким образом алкалицеллюлозу не как алкоголь, а как комплексный продукт присоединения, данные других исследователей опровергают, однако, такую точку зрения.

Несколько новых исследований появилось и в области ксантогенатов целлюлозы. Сакурада и Хутино²² сульфидировали алкалицеллюлозу I по Гессу и Трогусу и получили, после соответствующей очистки, ксантогенат состава $C_{12}H_{19}O_9OCSSNa$, который показывал характерную волокнистую рентгенограмму с главным периодом $10,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$. По измерениям Гесса,²³ рентгенограмма такого ксантогената не соответствует ни одной из алкалицеллюлоз I, II или III, но такие же нерезкие интерференции он получал и в отсутствие CS_2 при простой обработке алкалицеллюлозы I метиловым спиртом; по его мнению, рентгенограммы Сакурада не характерны для ксантогената и являются результатом простого наложения. Гесс выводит далее заключение, что ксантогенирование происходит лишь на поверхности мицелл, чем и объясняется отсутствие характерных рентгенограмм у ксантогената целлюлозы. Система оболочек целлюлозных волокон изменяется при ксантогенировании таким образом, что при последующем растворении в воде или щелочи они разрушаются и в раствор переходит находящаяся внутри

¹⁹ Schlubach, Elsner, Prochownik, Z. angew. Chem. 45, 245 (1932).

²⁰ Freudenberg, Cadenbach, Z. angew. Chem. 46, 113 (1933).

²¹ Hess, Trogus, Z. physikal. Chem. раздел B., 11, 381 (1931); Hess, Schwarzkopf, Ztschr. Elektrochem. 38, 353 (1932); Hess, Trogus, Schwarzkopf, Z. physikal. Chem. раздел A, 162, 187 (1932).

²² Sakurada, Hutino, C. 1932, 11, 2941.

²³ Hess, Trogus, Cell. 13, 84 (1932).

мицелл алкалицеллюлоза I. Вискоза является, по мнению Гесса, главным образом, раствором целлюлозы А, диспергированной в виде алкалицеллюлозы I.

Лизер и Нагель²⁴ получили ксантогенаты глицерина, глюкозы и лево-глюкозана, которые до сих пор не удавалось синтезировать; они применили при этом в качестве щелочи $\text{Ba}(\text{OH})_2$. По их наблюдениям всегда реагирует лишь один гидроксил, вторичная спиртовая группа.

Траубе, Блазер и Линдеман²⁵ предложили новый способ получения сернокислых эфиров целлюлозы—встряхиванием целлюлозы с 5—6% раствором SO_3 в сероуглероде в течение 20—30 минут при наружном охлаждении смеси.

Гессу²⁶ удалось недавно получить в видимых кристаллах (пучки двояко-преломляющих игл, устойчивые лишь в присутствии раствора) нитрат целлодекстрина. Декстрин этот (Grenzdextrin 2) образуется при частичном ацетоллизе целлюлозы. Оказалось, что нитраты целлюлозы и декстрина, осажденные в одинаковых условиях, дают идентичные рентгенограммы. Подобно нитроцеллюлозе, нитрат этого декстрина образует с ацетоном и циклогексаном двойные соединения, рентгенограммы которых вполне соответствуют рентгенограммам соответствующих соединений нитроцеллюлозы. Далее Гесс нашел, что все препараты нитроцеллюлозы, независимо от способа их приготовления и от исходной целлюлозы, вращают плоскость поляризации света вправо; удельное вращение колеблется от $+17,1$ до $18,1^\circ$ (в ацетоне); у нитродекстрина более сильное правое вращение: удельное вращение $+22^\circ$ (в ацетоне), при чем нитродекстрин растворяется легче, чем нитроцеллюлоза.

Бушонне, Тромб и Петипа²⁷ получили тринитрат целлюлозы с почти теоретическим содержанием азота, применяя смесь 50% безводной азотной кислоты, 25% ледяной уксусной кислоты и 25% уксусного ангидрида и ведя нитрацию в течение 5 часов при 15° . После стабилизации водой продукт, полученный из линтера, содержал 14,08% азота, из рами—14,0%, после же стабилизации спиртом продукт нитрации линтера содержал точно теоретическое количество азота: 14,14%.

Берль и Руефф²⁸ описали продукт адсорбции азотной кислоты нитроцеллюлозой, аналогичный соединению Кнехта; общее содержание азота достигает 14,8%; оно образуется как при действии жидкой, так и парообразной азотной кислоты на нитроцеллюлозу (также и в присутствии H_2SO_4); в случае низконитрованных препаратов происходит одновременно с адсорбцией и нитрация. При промывке водой соединение распадается на нитроцеллюлозу и азотную кислоту.

Берль и Хефтер²⁹ проверили экспериментальным путем подчинение процесса нитрования законам этерификации, при чем установили, что равновесное состояние достигается с обеих сторон; из высоко и низконитрованных продуктов получают препараты с одинаковым содержанием азота при обработке нитрующей смесью одного и того же состава (модуль ванны 1 : 50, 20° , 2 часа). Авторы эти изучали также фракционирование нитроцеллюлозы с применением различных растворителей: 96% спирта, смеси спирта с эфиром (2 : 3), ацетона; полученные отдельные фракции содержали различное количество азота, например, нитроцеллюлоза с 12,65% азота дала растворимую в спирте часть с 9,6% N, растворимую в спирте-эфире—12,6% N, в ацетоне—12,25% N, что указывает на неоднородность продукта нитрации. По наблюдениям этих же авторов, денитрованные продукты дают рентгенограмму мерсеризованной целлюлозы.

²⁴ Lieser, Nagel, A. 495, 235 (1932).

²⁵ Traube, Blaser, Lindemann, Ber. 65, 603 (1932).

²⁶ Hess, Trogus, Dziengel, A. 501, 49 (1933).

²⁷ Bouchonnet, Trombe, Petipas, Compt. rend. Acad. Sciences, 197, 63 (1933).

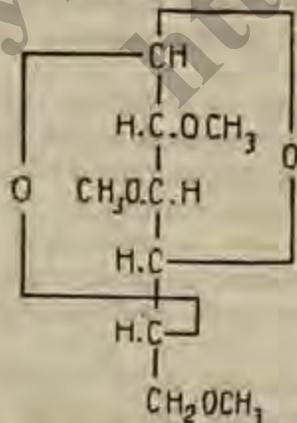
²⁸ Berl, Rueff, Cell. 14, 97 (1933).

²⁹ Berl, Heftter, Cell. 14, 65 (1933).

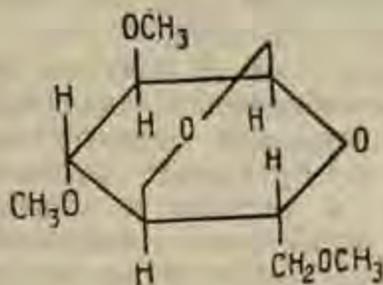
Роговин и Парадня³⁰ применили, с целью уменьшения расхода кислот при нитровании целлюлозы, нитрующие смеси, содержащие CCl_4 (в других опытах—пентан), и получили при этом благоприятные результаты. Как и следовало ожидать, с увеличением содержания нейтральной компоненты понижается степень нитрации, а также и растворимость продукта нитрации. Коллоксилин, содержащий 11,0—11,5% N, с растворимостью в 90—100%, получаемый обычно нитрованием смесью, содержащей 22% HNO_3 , 60% H_2SO_4 и 18% воды, получается также при применении смесей, содержащих в 1,5—2,5 раза меньшее количество HNO_3 и в 15—25 раз меньшее количество H_2SO_4 , что делается возможным благодаря введению в состав нитрующей смеси 75—87% CCl_4 . В результате должен получаться более стабильный и менее де-структурированный продукт, расход кислот значительно уменьшается, а индиферентный растворитель может быть регенерирован простой декантацией. Этот способ нитрации представляет интерес с различных точек зрения.

Переходя к простым эфирам целлюлозы, остановимся прежде всего на метилцеллюлозе. Гесс³¹ нагревал триметилцеллюлозу выше ее температуры плавления, т. е. до 260—270° (т. пл. 240°); по охлаждении получают бурые препараты (потеря в весе 20%), показывающие рентгенограмму исходной метилцеллюлозы. При применении метилцеллюлозы, приготовленной из мерсеризованной целлюлозы или из медноаммиачного шелка, и если не повышать температуры выше температуры плавления,—то потери в весе не наблюдается; слабожелтый препарат, содержащий 44—45% метоксильных групп, показывает новые интерференции, соответствующие, по Гессу, метилцеллюлозе III. По мнению Гесса, новая рентгенограмма обусловлена двойным соединением метилцеллюлозы с неизвестной еще сахароподобной компонентой; в зависимости от ее количества, получают те или иные интерференции. При перегреве смеси эта неизвестная компонента разрушается, и остаток дает рентгенограмму лишь одной метилцеллюлозы. Препараты, полученные сплавлением, хорошо кристаллизуются.

Недавно Гессу³² удалось получить, действуя диметилсульфатом на алкалицеллюлозу II, содержащую некоторое количество метилового спирта, в течение 10 мин., полуметиловый эфир целлюлозы (по номенклатуре Гесса), содержащий одну метоксильную группу на 2 остатка глюкозы: 9—11% (OCH_3) вместо теоретических 9,17% (OCH_3). Продукт этот дает характерную рентгенограмму, не содержащую интерференций ни самой целлюлозы, ни триметилцеллюлозы. При гидролизе этого эфира получается смесь из 50% глюкозы и 50% монометилглюкозы, являющейся смесью изомеров. Полуметилат имеет волокнистую структуру и чрезвычайно сильно набухает в воде.



или



Как известно, Фрейденберг и Браун³³ несколько лет тому назад приготовили, исходя из триметилцеллюлозы, ангидрид 2, 3, 6-триметилглю-

³⁰ Cell. 15, 32 (1934)

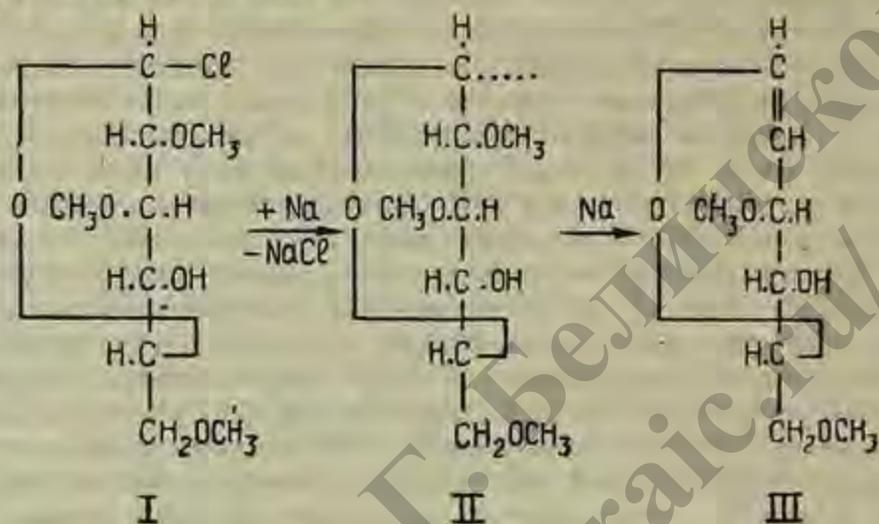
³¹ Hess, Trogus, Garthe, Cell. 13, 156 (1932).

³² Hess, Trogus, Eyeking, Garthe, A. 506, 260 (1933).

³³ Freudenberg, Braun, A. 460, 288.

козы по такой схеме: триметилцеллюлоза при действии эфирного раствора $\text{HCl} \rightarrow$ 1-хлор-2, 3, 6-триметилглюкоза. При действии порошка эфирный раствор \rightarrow ангидрид 2, 3, 6-триметилглюкозы (см. формулы на стр. 581).

Ангидрид этот интересен в том отношении, что он имеет такой же состав и строение, как основная молекула триметилцеллюлозы по теории Гесса, но, в противоречии с этой теорией, он не показывает, по опытам Фрейденаберга, никакой склонности к ассоциации в триметилцеллюлозу. Повторяя опыты Фрейденаберга и Брауна, Гесс и Литманн³⁴ получили вместо вышеупомянутого ангидрида диметилглюкаль, образование которого они объясняют следующим образом:



При действии натрия на 1-хлор-2, 3, 6-триметилглюкозу (I) сначала образуется радикал (II), который затем претерпевает при дальнейшем воздействии металлического натрия отщепление метоксильной группы (реакция Шорыгина расщепления простых эфиров),³⁵ при чем образуется диметилглюкаль (III). В ответе на статью Гесса, Фрейденаберг и Браун³⁶ указывают, что получение ангидрида триметилглюкозы из триметилцеллюлозы по их способу удастся всегда, если исходить из метилированной на холоду целлюлозы.

Опыты Ушакова и Шнеер (1932 г.) по получению этилцеллюлозы, так же как и опыты Никитина (и сотрудников), довольно подробно описаны в книге Никитина („Коллоидные растворы и эфиры целлюлозы“, 2-е издание 1933 г., стр. 241—247); там же описаны опыты Никитина с бензилцеллюлозой (стр. 251—255), а также и с бутиловыми и амиловыми эфирами (стр. 255—266).

Новаковский³⁷ получил бутиловые эфиры целлюлозы при взаимодействии бутилбромидом с алкалицеллюлозой; при повторной обработке с постепенно повышающейся концентрацией едкого натра образуются эфиры, содержащие 2,1—2,4 бутильных группы на $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; они растворимы в смеси спирта с бензолом, в толуоле и хлороформе; эфиры же, содержащие меньше 2 бутильных групп, уже не растворимы. Максимальная крепость фильм, полученных из этих эфиров, оказалась равной 3—4 кг на мм^2 , растяжение—до 74%; эфиры весьма гидрофобны.

Шорыгин и Рымашевская³⁸ синтезировали окси-этиловые эфиры целлюлозы, до сих пор еще не описанные в научной литературе и известные только по патентам. Они образуются при нагревании алкалицеллюлозы

³⁴ Hess, Littmann, Ber. 66, 774 (1933).

³⁵ P. Schorigin, Ber. 56, 176 (1923); 57, 1627 (1924).

³⁶ Freudenberg, Braun, Ber. 66, 780 (1933).

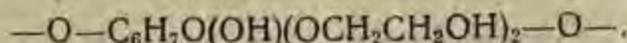
³⁷ Cell. 13, 105 (1932)

³⁸ Ber. 66, 1014 (1933); Искусственное Волокно, № 6 (1933).

с раствором окиси этилена в ацетоне до 30° (в автоклаве); при первой обработке получается моноэфир,—в цепь главных валентностей целлюлозы вступает, примерно, по одной оксиэтиловой группе на каждый остаток глюкозы:



При повторной обработке окисью этилена образуется диэфир:

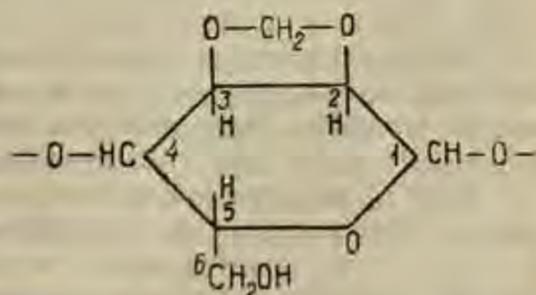


Эфиры сохраняют волокнистую структуру; моноэфир легко растворим в воде и высаживается из водного раствора ацетоном, растворяется также в уксусной кислоте и в расплавленном феноле, не растворяется в ацетоне, спирте и эфире. Эта легкая растворимость оксиэтилового эфира целлюлозы в воде зависит, несомненно, от наличия в цепях главных валентностей остатков этиленгликоля (групп $-O-CH_2 \cdot CH_2OH$), так как моноэфиры гликоля $ROCH_2 \cdot CH_2OH$ отличаются легкой растворимостью в воде. Диэфир, в отличие от моноэфира, растворим не только в воде, но и в спирте, высаживается из спиртового раствора ацетоном. Иодное число моноэфира 2,4—2,8, диэфира 3,2. Получены также нитраты и ацетаты моноэфира. Триацетат $C_6H_7O_2(OCOSCH_3)_2(OCH_2CH_2OCOSCH_3)$ показывает удельное вращение $= -5^\circ$ (в хлороформе). При осторожном омылении получается обратно оксиэтилцеллюлоза, легко растворимая в воде. Волокнистый тринитрат (содержание азота несколько меньше теоретического: 11,3% вместо 12,3%) растворим лишь в нитробензоле, продукт же, содержащий 10,5% азота, растворим не только в нитробензоле, но и в ацетоне и в смеси спирта с эфиром.

Несколько работ было посвящено метиленовым эфирам целлюлозы. Эфиры эти все еще мало изучены, хотя на их частичном образовании на поверхности мицелл основан, по видимому, эффект так называемой стенизации (Sthenosage), повышения устойчивости вязкозного шелка к действию воды путем обработки его формалином в присутствии нелетучих кислот, например, молочной или фосфорной. Из новейших работ в этой области нужно упомянуть прежде всего работу Вуда.³⁹ Он получил метиленовые эфиры целлюлозы действием метилсульфата CH_2SO_4 , монохлордиметилсульфата $(ClCH_2)(CH_3)SO_4$ и дихлордиметилсульфата $(ClCH_2)_2SO_4$ на алкалицеллюлозу; лучшие результаты были получены по третьему способу; после 10—15-кратного повторения операции Вуд получил волокнистый препарат, содержащий 17,2% связанного формальдегида. По мнению Вуда, глюкозные остатки замещены в этих эфирах у 2-го и 3-го атомов углерода (см. формулу).

Нужно, однако, заметить, что гидроксильные группы у 2-го и 3-го атомов углерода лежат в различных плоскостях, благодаря чему формула Вуда возбуждает сомнения по стереохимическим соображениям.

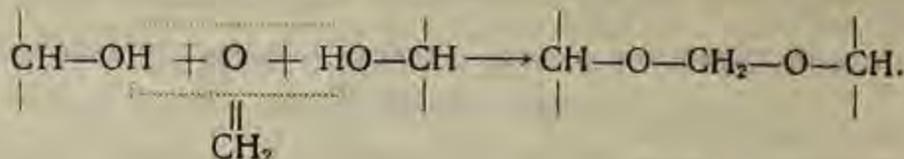
Шенк⁴⁰ вводил в целлюлозу метиленовые группы обработкой ее смесью уксусного ангидрида, уксусной кислоты и дипропилформаль $CH_2(OC_2H_5)_2$ при 100°; получают препараты, содержащие различное количество уксусной кислоты и до 7,2% формальдегида; уксусная кислота легко отщепляется щелочами. Препараты, содержащие даже лишь 1,5% формальдегида, трудно набухают не только в воде, но и в щелочах. Метиленцеллюлоза с 7,2% CH_2O хрупка и тверда, не дает соединения со щелочами, не ксантогенируется и не



³⁹ Wood, Journ. Soc. chem. Ind. 50, Transact. 411 (1931). Краткое предварительное сообщение Вуда было уже упомянуто выше, на стр. 554.

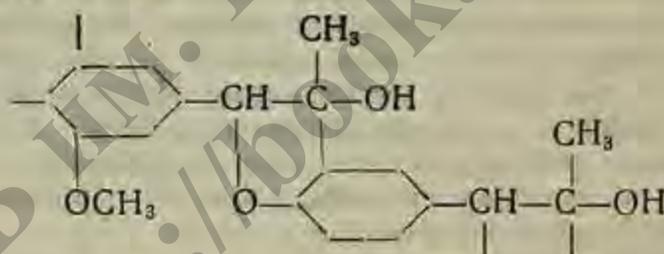
⁴⁰ Schenk, Helv. chim. Acta 14, 520 (1931); 15, 1088 (1932).

растворяется в реактиве Швейцера. По мнению Шенка, реакция идет, главным образом, на поверхности мицелл, при чем метиленовые группы образуют мостики, спаивающие 2 соседних цепи главных валентностей, вследствие чего мицеллы теряют эластичность, и волокна делаются твердыми и хрупкими:



Шорыгин и Рымашевская⁴¹ получили метиленовые эфиры целлюлозы, применяя более доступный метилаль $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ и нагревая с ним целлюлозу в автоклаве до 50° в присутствии серной кислоты (незначительное количество) или щелочи (алкалицеллюлоза); в кислой среде получается продукт, содержащий до 6,7% CH_2O , что соответствует, примерно, 2 CH_2O на 5 остатков глюкозы, в щелочной среде до 4% CH_2O . При обработке целлюлозы смесью метилала с уксусным ангидридом и уксусной кислотой в присутствии катализатора (незначительного количества серной кислоты) получается продукт, содержащий, примерно, 8 ацетильных групп и одну оксиметиленациетильную группу на 3 остатка глюкозы. Ацетат этот: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6(\text{OSOCCH}_3)_8(\text{OCH}_2\text{OSOCCH}_3)$, в отличие от обычного триацетата целлюлозы, растворим в ацетоне.

Из довольно большого числа новейших работ, посвященных лигнину, можно отметить следующие. Фрейденберг⁴² в самое последнее время несколько изменил свой взгляд на строение лигнина (ср. стр. 530) и принимает в его молекуле взаимную связь отдельных звеньев не через посредство эфирных кислородных мостиков, а непосредственной углеродной связью, согласно следующей схеме:



На это указывает, по его мнению, устойчивость лигнина к действию HJ , который не расщепляет его на низкомолекулярные вещества даже при нагревании до 150° . При действии на лигнин озонированным кислородом в присутствии воды при обыкновенной температуре, материал исчезает через 24 часа, и полученный раствор содержит шавелевую и уксусную (1,4%) кислоты; образование последней зависит, очевидно, от присутствия группы $\text{C}-\text{CH}_3$. Если анализировать исходный продукт, когда количество его уменьшится на $\frac{1}{2}$, то он показывает тот же состав в отношении содержания (OCH_3) и формальдегида. Еще большее количество уксусной кислоты (до 6%) образуется при мокром окислении с помощью CrO_3 ; полимеризованный кониферилловый спирт не дает при окислении CrO_3 и следа уксусной кислоты, так как не содержит групп CH_3-C . Это отмеченное Фрейденбергом различие между лигнином и полимеризованным кониферилловым спиртом интересно с той точки зрения, что некоторые исследователи склонны проводить аналогию между строением этих двух соединений.

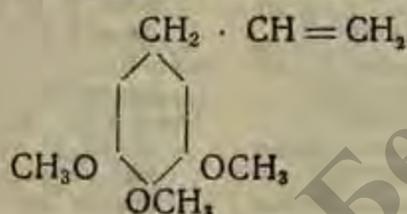
Фрейденберг проводит аналогию между процессом образования углеродного скелета лигнина и реакцией конденсации спиртов с ароматическими

⁴¹ Cell. 14, 81 (1933); Искусственное Волокно, № 4 (1933).

⁴² Freudenberg, Sohns, Ber. 66, 262 (1933).

соединениями (реакция В. Мейера и Вурстера, 1873 г., конденсация бензилового спирта с бензолом, при обыкновенной температуре, под влиянием H_2SO_4 , с образованием дифенилметана, дибензилбензола и других высших углеводородов). При образовании лигнина в растениях вероятно происходит конденсация боковой цепи остатка фенолпропана со следующим таким же остатком; молекула лигнина может увеличиваться в древесине и после смерти растения таким же образом, а также и в процессе изолирования лигнина из древесины.

Гильмер⁴³ продолжал изучение ультрафиолетовых спектров поглощения лигнина (ср. выше, стр. 531). Количественное изучение этих спектров показывает, что молекула лигнина построена исключительно из ароматических остатков. В лигнине имеются ядра бензола с 2 или 3 (ОН), отчасти или вполне этерифицированными, и боковые цепи из 3 атомов С, в которых отсутствуют карбонильные группы и двойные связи, конъюгированные с ядром бензола. Спектр поглощения букового этиллигнина особенно сходен со спектром поглощения элемицина, соединения из группы пирогаллола:



Спектр же поглощения гликоль-лигнина очень сходен со спектром одного продукта окисления изоэйгенола. Таким образом, подтверждается установленная уже ранее структурная связь лигнина с группами пирогаллола и пирокатехина.

Вислиценус и Гемпель,⁴⁴ рассматривая вопрос об образовании лигнина в растениях, приходят к заключению, что он является продуктом превращения фруктозы, содержащейся в древесных соках: под влиянием энзим фруктоза претерпевает дегидратацию и циклизацию (ароматизацию) в первичный лигнин, который, подобно лейкосоединениям кубовых красителей, легко окисляется и конденсируется дальше с образованием настоящего лигнина.

Можно отметить несколько новых работ и по исследованию хитина. Цехмейстер⁴⁵ получил, при частичном гидролизе хитина сверхконцентрированной соляной кислотой, препарат аморфного хитодекстрина, который отличается от хитина лишь меньшей длиной цепей, но содержит группы $NHCOCH_3$. Препарат этот энергично расщепляется эмульсином, что указывает, по мнению Цехмейстера, на β -глюкозидную связь остатков глюкозамина в хитине (аналогия с β -глюкозидными связями в целлюлозе).

Кувинь⁴⁶ сравнивал рентгенографически грибной хитин (из *Aspergillus niger*, *Armillaria mellea* и др.) с хитином крабов и констатировал их полное тождество.

Абдерхальден и Гейне⁴⁷ описывают чрезвычайно интересный случай нахождения в буром угле остатков крыльев различных жуков, живших примерно 25 миллионов лет тому назад; им удалось доказать химическим путем тождество хитина этих ископаемых остатков с обычным хитином. Этот факт несомненно доказывает большую химическую стойкость хитина, противостоявшего в данном случае даже геологическим изменениям.

⁴³ Hilmer, Ber. 66, 1600 (1933).

⁴⁴ Wislicenus, Hempel, Cell. 14, 149 (1933).

⁴⁵ Zechmeister, Grassmann, Toth, Bender, Ber. 65, 1706 (1932).

⁴⁶ Khouvine, Compt. rend. Acad. Sciences 195, 396.

⁴⁷ Abderhalden, Heyns, Biochem. Z. 259, 320 (1933).

А

- Abderhalden, E. (Абдерхальден, Е.).
Строение белковых веществ 415, 436.
- Agfa (Агфа) (I. G. Farbenindustrie A.-G.). Ацелирование целлюлозы хлоруксусными кислотами 256.
- Этерифицирование целлюлозы ароматическими сульфокислотами 282.
- Allihn, F. (Аллин, Ф.). Восстановительная способность моносахаридов 77.
- Ambronn, Hans (Амбронн, Ганс). Двойное лучепреломление нитроцеллюлозы и содержание азота 238.
- Идентичность продуктов денитрации целлюлозы с исходной целлюлозой по исследованиям в поляризационном микроскопе 251.
- Псевдоморфизм целлюлозы 423.
- Сходство реагирования целлюлозы и цеолитов (пермутитов) 201, 232.
- Ambronn, Herm. (Амбронн, Герм.). Анизотропия мицелл целлюлозы 13.
- Двойное лучепреломление палочек и собственное двойное лучепреломление 404.
- Дихроизм окрашенных волокон 404.
- Линии смещения в целлюлозных нитях (клетки эпидермы *Cobea scandens*) 14.
- Экспериментальное доказательство теории Нэгели об анизотропно-кристаллическом строении целлюлозных волокон 179.
- Aminoff, G. (Аминов, Г.). Нарушение правильности кристаллической решетки (Röntgenasterismus) 455, 501.
- D'Ans, J. und A. Jäger (d'Анс и А. Егер). Исследования вязкозных растворов 219, 224, 225.
- Поглощение щелочи целлюлозой 185, 481, 489.
- Растворение целлюлозы в щелочах 488.

В

- Badische Anilin und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G.) (Баденская анилиновая и содовая фабрика). Ацелирование целлюлозы в присутствии органических сульфокислот 256.
- Ацелирование целлюлозы в присутствии фосфорной кислоты 256.
- Ацелирование целлюлозы при смачивании волокна 255.
- Ацелирование целлюлозы с сохранением волокнистой структуры 255, 271.
- Baker, J. L. und Th. H. Pore (Бакер, А. и Поппе). Получение маннана А из каменного ореха 56.
- Balston und Briggs (Балстон и Бриггс). Ацелирование целлюлозы смесью ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида с хлорокисью фосфора 257.
- Bang, J. (Банг). Восстановительная способность моносахаридов 77.
- Barnett, W. L. (Барнетт, В. Л.). Взаимодействие целлюлозы с хлорацетилхлоридом 289.
- Получение триацетилцеллюлозы в присутствии хлора и сернистого газа 273.
- Barret, Thos. und J. W. Lewis (Барретт, Т. и Льюис). Выделение тепла при набухании целлюлозы в едком натре 469.

- de-Bary, A. und Wiegand (де-Барн, А. и Виганд). Нахождение целлюлозы во внутренних слоях стенок спорангий 10.
- Bauer, R. W. (Бауер, Р. В.). Галактоза, выделенная из продуктов гидролиза агар-агара 45.
- Baumann, A. (Бауман, А.). Арабиноза в клеточных мембранах семян и плодов 34.
- Baur, E. (Баур, Е.). Приложение законов адсорбции к поляриметрическим измерениям — кривая вращения целлюлозы в швейцеровом растворе 205.
- Beadle und Stevens (Бидль и Стенвенс). Целлюлоза как изоляционный материал при электропроводке 445, 446.
- Bescher, A. (Бешан, А.). Способность целлюлозы вращать плоскость поляризации света в разных растворителях (помимо медноаммиачного раствора) 192.
- Beckmann, E. und O. Liesche (Бекман, Е. и О. Лише). Лигнин из соломы озимой ржи 94, 95, 96, 109, 113.
- Bemberg, I. P. (Бемберг, И. П.) Формилцеллюлоза 277.
- Benedikt, R. und M. Bamberger (Бенедикт, Р. и Бамбергер, М.). Содержание метильных групп в растительных мембранах 128, 129.
- Содержание метоксила в лигниновых препаратах из сульфитных щелоков 93.
- Bergius, F. (Бергиус, Ф.). Термическое разложение целлюлозы в присутствии воды 357.
- Bergmann, M. (Бергманн, М.). Номенклатура углеводов 28.
- Понятие полимеризации 381, 386.
- Строение ацеталей 385.
- Строение «высокомолекулярных» органических веществ 8.
- und E. Knehe (и Е. Кнее). Триацетиллихенин 63.
- Целлобиозы ангидрид 308, 343.
- mit E. Knehe und E. v. Lippmann (с Е. Кнее и Е. ф. Липпманн). Молекулярное диспергирование производных картофельного крахмала в органических растворителях 401.
- Bergström H. O. V. und O. Fagerlind (Бергстрем и О. Фагерлинд). Выделение метилового спирта при натронной варке хвойных деревьев 93.
- Berl, E. und J. Bitter (Берль, Е. и Биттер). Вязкозные растворы (растворение целлюлозы при действии щелочи и сероуглерода) 215, 216, 225.
- und A. G. Innes (и А. Иннес). Освобождение аммиака при растворении целлюлозы в медноаммиачном растворе 194.
- Растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе как коллоидальный процесс 205.
- mit A. G. Innes und R. Kläye (с А. Иннес и Р. Клайе). Зависимость вязкости вязкозных растворов от предварительной обработки целлюлозы 245.
- und R. Kläye (и Р. Клайе). Зависимость вязкости растворов нитроцеллюлозы от предварительной обработки целлюлозы 246, 348, 349.
- Процесс этерификации, влияние его при нитровании целлюлозы 240.
- mit E. Kläye und W. Smith jun-

- (с Р. Клайе и В. Смит младш.). Получение тринитроцеллюлозы 241.
- und A. Lange (и А. Ланге). Зависимость вязкости вискозных растворов от естественного происхождения целлюлозы 222.
- und W. Smith jun. (и В. Смит младш.). Определение количества формильных групп в формилцеллюлозе 277.
- Berl, E. und W. Smith jun. (Берль, Е. и В. Смит младш.). Получение смешанных эфиров целлюлозы действием смеси уксусного ангидрида и серной кислоты на коллоидную вату 282.
- Bernardy, G. (Бернарди, Г.). Определение гидролизного числа 174.
- Bernhardt, R. (Бернхардт). К вопросу об устойчивости целлюлозных групп ксантогеновой кислоты в уксуснокислом растворе 218.
- Bertrand, G. (Бертран). Восстановительная способность моносахаридов 77.
- und S. Benoist (и С. Бенуа). Прощелоза из целлюлозы 308, 331.
- Bergelius, J. (Берцелиус, Ю.). Лихенин из исландского мха (клеточной стенки) 61.
- Besson, A. A. (Бессон, А. А.). Аппарат для экстракции и определения жиров, восков и смол 167.
- Biedermann, W. (Бидерман, В.). Расщепление целлюлозы соком панкреатических желез улиток и ракообразных 368.
- Bierry, H. und J. Gija (Биерри и Джия). Расщепление целлюлозы соком желез виноградной улитки 368.
- Biltz, W. (Бильц, В.). Опыты с декстринами из крахмала, показывающие зависимость между молекулярным весом, определенным по осмотическим методам, и вязкостью растворов 207.
- Binz, A. und K. Mandowsky (Бинц, А. и К. Мандовский). Крашение хлопка индиговыми красителями 514.
- Bjerrum, P. (Бьерум, П.). Междупонные силы 471.
- Bonsdorff, W. (Бонсдорф, В.). Формула аммиачного раствора меди 192.
- Böseken, J. (Безекен, Ю.). α -Форма глюкозы 320.
- Bourquelot, E. und H. Hérissey (Буркело, Е. и Хериссей). Экстрагирование пектиновых препаратов из растений при помощи горячей воды 43, 46.
- Bowman, F. H. (Боуман, Ф.). Идентичность жировых компонентов кутикулярного слоя хлопка и жиров, находящихся в хлопковом масле 139.
- Состав золы в американских хлопках 148.
- Цилиндрическая форма молодых хлопковых волокон 16.
- Brach, H. (Брах Г.). Состав хитина 68.
- Bracopnot, H. (Браконно). Гидролиз целлюлозы серной кислотой 311.
- Пектиновые кислоты 40.
- Brass, K. (Брасс, К.). Поглощение фенолов целлюлозой 123.
- v. Braun, J. (ф. Браун, Ю.). Разделение молекул ди-[фенил-N-метил-гидразин]-метаном 75.
- Briggs, J. F. (Бриггс). Адсорбирование щелочи целлюлозой 184.
- Этерификация целлюлозы шавелевой кислотой 282.
- Brill, R. (Брилл, Р.). Вычисление размера решетки фибрина шелка 430.
- Brown (Броун). Нахождение целлюлозы в *Bacterium xylinum* 10.
- Bühler, F. R. (Бюлер, Ф. Р.). Отделение лигнина от целлюлозы действием на волокно горячих масел 105.
- Bullheimer, Fr. und E. Seitz (Буллигеймер, Фр. и Е. Зейтц). Комплексные соединения меди с глицерином, построенные аналогично целлюлозе 193.
- Bumcke, G. und R. Wolfenstein (Бумке и Р. Вольфенштейн). Изменения целлюлозы при действии щелочей (образование карбоксильных групп и лактонов) 189, 190.
- Определение молекулярного веса нитроцеллюлозы 247, 248.
- Растворимость „гидроцеллюлозы“ в холодных щелочах 293, 299.
- Büttner, G. und J. Neumann (Бютнер, Г. и Нейман). Формулы гидроцеллюлозы 291.
- und H. Wislicenus (и Вислиценус). Термическое разложение целлюлозы 349, 350.

С

- de-Chardonnet, H. (де-Шардоне). Влияние нагревания и предварительной обработки целлюлозы на вязкость вискозных растворов и растворов нитроцеллюлозы 222, 348.
- Chaudhury, I. K. (Чаудри). Эфир гликолевой кислоты и целлюлозы 288.
- Chevandier, I. E. (Шевандье). Содержание азота в древесине хвойных деревьев 145.
- Claussen, P. (Клауссен, П.). Выделение целлюлозы из древесины обработкой сернистой кислотой и щелочью 24.
- Clavel (Клавель). Крашение ацетатного шелка 517.
- Collins, G. E. und A. M. Williams (Коллинс и Вильямс). Укорочение волокна при набухании 477.
- Correns, C. (Корренс). Получение „сферокристаллов“ из мембраны *Saulegra* 10.
- Couprier und Mellier. Получение древесной целлюлозы обработкой древесины горячей щелочью 24.
- Coward, H. F. und L. Spencer (Говард и Спенсер). Определение степени набухания центрофугированием 437.
- Поглощение воды при набухании целлюлозных волокон в щелочах 486.
- Полное набухание хлопковых волокон 486.
- Различные изменения хлопка при мерсеризации 504.
- Cross, C. F. und E. J. Bevan (Кросс и Бивэн). Ацетилирование целлюлозы обработкой уксусным ангидридом в присутствии иода 257.
- Ацетилирование целлюлозы при помощи ацетилхлорида с прибавкой ацетатов натрия, цинка или магния 257.
- Влияние степени предсозревания целлю

- лозы на вязкость вискозн. растворов 221.
 — Выделение целлюлозы из растительных тканей действием хлора и сульфита натрия 158, 169.
 — Жировые и восковые вещества 139.
 — Изучение оксигеллюлозы 301.
 — Лигнинхлорид из джутового волокна 100.
 — Нерастворимая в едком натре целлюлоза
 — α -целлюлоза 169.
 — Номенклатура целлюлозы 26.
 — Обработка льна после мочки для удаления нецеллюлозных примесей 156.
 — Осаждение ксантогената целлюлозы при действии иода 218.
 — Отделение нецеллюлозных примесей от джутового волокна азотной кислотой 105.
 — Отделение примесей от целлюлозы действием 10% соляной кислоты 162.
 — Растворение целлюлозы при действии щелочи и сероуглерода 214, 215.
 — Реакция лигнина с треххлористым железом и красной кровяной солью 118.
 — Смешанные эфиры бензойной и уксусной кислот из слабо бензолированной целлюлозы 282.
 — Строение целлюлозы 371, 372, 373.
 — Трихлорпирогаллол из лигнинхлорида 101.
 — Цветные реакции лигнина с хлором и сульфитом 118, 176.
 — β -целлюлоза 298.
 — Этерификация целлюлозы бензоилхлоридом в присутствии щелочи 279.
 — und C. Beadle (и Бидль). Ароматическая природа лигнина 133.
 — Определение лигнина флороглюцином 123.
 — und R. L. Jenke (и Р. Л. Янке). Серно-кислые эфиры целлюлозы, образуемые серной к-той при нитрации целлюлозы 235.
 Crum-Lunge (Крум-Лунге). Определение азота в нитроцеллюлозе 234.
- Д**
- Dangeville (Данжевиле). Гидролиз целлюлозы соляной кислотой 318, 319.
 Debye, P. und P. Scherrer (Дебай, П. и П. Шерер). Рентгенограмма порошкообразных веществ 406.
 Dehérain, P. P. (Деэрэн). Расщепляющие целлюлозу бактерии в навоз 360.
 Dehnert, Fr. und W. König (Денерт, Фр. и В. Кёниг). Взаимодействие целлюлозы с органическими основаниями 187.
 — Действие на целлюлозу гидратов окисей рубидия и цезия 186.
 — Состав литиевой целлюлозы 186.
 — Щелочная целлюлоза (алкалицеллюлоза) 186, 481, 484.
 Deluc (Делюк). Набухание волокон 438.
 Deming, H. G. (Деминг). Растворение целлюлозы в смесях нейтральных солей и кислот 231.
 Denham, W. S. und H. Woodhouse (Денхэм, В. С. и Вудхауз). Гидролиз метилцеллюлозы 287, 296.
 — Метилирование (алкилирование) целлюлозы 283, 284.
 — Строение 2, 3, 6-триметилглюкозы 333, 334.
 Dewarda (Деварда). Метод определения азота в нитроцеллюлозе 235.
- Dieckmann (Дикман). Полимерные кетены 386.
 Dietz, O. (Диц). Теплоота сгорания целлюлозы 347.
 — R. Состав золы различных соло 148.
 Doppa, F. G. (Донпан, Ф.). Мембранное равновесие 470.
 Dore, W. H. (Доре, В.). Определение уроновых кислот 88.
 Dorée, Ch. (Дор, Ш.). Об ароматической природе лигнина 133.
 Dubosc (Дюбоск). Растворение целлюлозы в растворах нейтральных солей 228.
 Duclaux, J. and E. Wollmann (Дюкло и Е. Вольман). Осмотическое давление нитроцеллюлозных растворов различной вязкости 248.
 — Разделение препаратов нитроцеллюлозы на продукты различной вязкости 245, 267.
- Е**
- v. Ebenet (ф. Эбнер). Анизотропия животных тканей 404.
 Eckström, G. (Экстрем). Ацилцеллюлоза 311.
 Eder, J. M. (Эдер, М.). Различно нитрованные целлюлозы как различные химические соединения 239.
 — Получение тринитроцеллюлозы 241.
 Ehrlich, F. (Эрлих, Ф.). Арабан из пектиновых веществ клеточной стенки 34.
 — Галактоза из пектина 45.
 — Галактуроновая кислота из пектина 41, 42, 46, 49, 51.
 — d-Галактуроновая кислота из пектина 47, 49—51.
 — Гидропектин и протопектин 49—51.
 — Кристаллизация галактуроновой кислоты 54.
 — Метильные группы в пектине 41, 49.
 — Нерастворимые в спирте составные части пектина 48.
 — О присутствии в пектине метилпентозанов 38.
 — Пектин как наиболее важная составная часть мембраны (клеточной стенки) в отношении содержания золы 146.
 — Получение свекловичного пектина 43.
 — Уксусная кислота из пектина 48, 49.
 — und Fr. Schubert (и Фр. Шуберт). Получение пектина льна 43.
 — Строение пектина льна 51.
 — Растворимые в спирте компоненты пектина льна 47.
 — und R. v. Sommerfeld (и Р. ф. Соммерфельд). Строение пектина свеклы 49.
 — Растворимые в спирте компоненты пектина свеклы 47.
 Eichengrün, A. (Эйхенгрюн, А.). Техническое применение целлита 266.
 von Ekenstein, W. A. und J. J. Blankema (ф. Экенштейн, В. А. и Бланкесма). Оксиметилфурфурол из гекозов 58, 79.
 Eiberfelder Farbenfabriken (J. G. Farbenindustrie A.-G.—Эльберфельдская фабрика). Получение слабо ацетилированной целлюлозы 265.
 — Способы получения ацетилцеллюлозы 255, 271.
 Ellenberger, W. und A. Hopffe (Элленбергер, В. и А. Хопффе). Расщепляющие грибки в рубце рогатого скота (*aspergillus cellulosaе*) 365.

- Расщепляющие целлюлозу энзимы из плесневого грибка 366.
- Eld, E. und W. Frey (Элод, Е. и В. Фрей). Формилцеллюлоза 277.
- Erdmann, E. und C. Schäfer (Эрдман и Шефер). Формальдегид из целлюлозы при термическом разложении 350.
- Теория эфирной связи лигнина и целлюлозы 19, 26.
- v. Euler, A. C. (ф. Эйлер, А.). Формула строения целлюлозы 372.

F

- v. Faber, O. und B. Tollens (ф. Фабер, О. и Б. Толленс). Окисление целлюлозы бромом и известью 345.
- Fajans, K. (Фаянс, К.) Теплота гидратации ионов 464.
- Falck, R. und W. Haag (Фальк, Р. и В. Гааг). Разрушительное действие грибов (*Merulius lacrimans*) 113.
- Farrow, Fr. D. und S. M. Neale (Фарроу, Фр. Д. и С. М. Ниль). Вязкость целлюлозных препаратов в швейцарском реактиве 208, 209.
- v. Fellenberg, Th. (ф. Фелленберг, Ф.). Метильные группы в пектинах 41, 46, 93, 122.
 - Метоксильные группы в препаратах клеточных стенок 122.
 - Определение метильного числа пектиновых веществ 123.
 - Определение содержания метила в препаратах клеточных стенок 122.
 - Пектин как важная составная часть зольной клеточной стенки 146.
- Fenton, H. J. H. und M. Gostling (Фентон и М. Гостлинг). ω -Галогенметилфурфурол из целлюлозы 324, 375.
- Fischer, E. (Фишер, Е.). Строение белков 8.
 - Строение галактозы 53.
 - Строение ксилозы 31.
 - Строение маннозы 58.
 - und H. Leuchs. Строение глюкозамина 70.
- Fischer, Fr. (Фишер, Фр.). Окисление целлюлозы под давлением 347.
 - und W. Schneider (и В. Шнейдер). Термическое разложение целлюлозы в бензоле под давлением 358.
- Fischer, H. Количество красящего вещества в человеческой крови 9.
- Flechsig, E. (Флексиг, Е.). Действие на целлюлозу концентрированной серной кислоты (образование амилоида) 281.
 - Опыты количественного превращения целлюлозы в глюкозу 311 и сл.
 - Осахаривание целлюлозы 72% серной кислотой 112.
- Fleury, G. (Флери). Удельная теплоемкость целлюлозы 347.
- Franchimont, A. P. N. (Франшимон, А. П. Н.). Ацетолит целлюлозы 328.
 - Выход целлобиозы 330.
- Fränkel, S. und A. Kelly (Френкель, С. и А. Келли). Получение N-ацетилглюкозамина из хитина 70.
- Fremy, E. (Фреми, Е.). Жиры и воск из поверхностных тканей 136.
 - Метапектиновая кислота 47.

- Теория существования различных мембранообразующих веществ 26.
- Freudenberg, K. (Фрейденберг, К.). Выход целлобиозы 331.
 - Строение целлюлозы 381.
 - und M. Hardeg (и М. Хардер). Формальдегид из солянокислого лигнина 111.
- Freundlich, H. (Фрейндлих). Пермутонподобное реагирование целлюлозы в набухшем состоянии 201, 232.
- Frey, A. (Фрей, А.). Аморфная природа лигнина 20.
 - Микростроение трахейд и сосудистых трахейд 14.
- Friedländer, P. (Фридляндер, П.). К вопросу о нахождении филоновой кислоты в кутикулярных веществах хлопка 139.
- Friedrich, A. (Фридрих, А.). Солянокислый лигнин 111.
- Fromherz, K. (Фромхерц, К.). Определение метилфурфуrolа барбитуровой кислотой 87.
- Fuchs, W. (Фукс, В.). Перегонка лигнина с серебряным порошком 110.
 - Протокатеховая кислота из лигнина 110.
 - Связь сернистой кислоты с растворенным лигнином 97.
 - Сплавление лигнина с едким кали 110.
- v. Fürth, O. und M. Russo (ф. Фюрт, О. и М. Руссо). Кристаллизация солей хитозана 69.

G

- Gaidukov, N. (Гайдуков, Н.). Освещение темного поля котонизированного рами 13.
- Gardner, P. Kertess (Гарднер). Мерсеризация хлопчатобумажной пряжи 487.
- Gault, H. und E. Ehrmann (Гольт, Г. и Е. Эрманн). Этерификация целлюлозы жирными кислотами 278.
- Gélis, A. (Желис, А.). α -Глюкозан из α -глюкозы 355.
- Genngroß, O. (Генгросс, О.) Различноокрашенная флуоресценция белой и небелой целлюлозы 177.
- Gibson, W. H. und R. Mc Call (Гибсон, В. и Р. МакКолл). Растворение нитроцеллюлозы в смешанных растворителях 243, 247.
- Gierisch, W. (Гирнш, В.). Разделение флороглюцидов фурфуrolа и метилфурфуrolа 81.
- Gilson, E. (Джилльсон, Е.). Нахождение хитина 67.
 - Разделение каменного ореха по слоям 57.
 - Сферокристаллы из целлюлозы 11, 165.
 - Целлюлозные кристаллы в свекле и редиске 406.
- Girard, A. (Жирар, А.). Гидроцеллюлоза 290 и сл., 316.
- Gladstone, J. H. (Гладстон). Образование калийной целлюлозы 186.
 - Состав алкалицеллюлозы 183, 279.
- Göttig, Chr. (Геттиг). Двойные соединения спиртов с металлическими основаниями 181.
- Gottlieb, E. (Готтлиб, Е.). Содержание золь в различн. клеточных материалах 147.
- Götze, K. (Гетце, К.). Определение оксидцеллюлозы („серебряное число“ Гетце) 305.

- Распознавание искусственного шелка 177.
- Grafe, V. (Графе, В.). Ванилин из древесины 116.
- Ванилин из сульфитных щелоков 98.
- Green, A. G. (Грин, А.). Структурная формула целлюлозы 372.
- Grün, A. D. und J. Husmann (Грюн, А. Д. и Хусман). Полиоксисоединения со строением комплексных оснований 182.
- und F. Wittka (и Ф. Витка). Продукты этерификации целлюлозы высшими жирными кислотами 278.
- Слабо ацетилованные производные целлюлозы, полученные посредством алколиза 266.
- Grüss, J. (Грюсс). Выделение лигнина 111.
- Guignet (Гинье). Набухшая „целлюлоза Гинье“ 311.
- Gunning, J. W. (Гювнинг). Определение содержания азота в целлюлозном волокне 166.
- Guttmann, O. (Гутман, О.). Нитрация целлюлозы 238.
- Получение тринитроцеллюлозы 241.
- Н**
- Naber, F. (Габер, Ф.). Связывание молекул у поверхности свободными химическими валентностями 448.
- Naberlandt, G. und N. Zuntz (Хаберланд и Н. Цунтц). Фигуры коррозии на поверхности древесных волокон березы 13.
- Nabermann, J. (Габерман). Получение устойчивого гидрата окиси меди 209.
- Nöggliund, E. (Хеглянд, Е.). Гидролиз целлюлозы серной кислотой 311.
- Определение медного числа 178.
- Состав лигнина, выделенного соляной кислотой 107, 108.
- Сульфитная варка древесины 98.
- Углеводы в лигнине 107, 108.
- und T. Rosenquist (и Т. Розенквист). Отсутствие метилпентозанов в древесине пихты 37.
- Nahn, F. S. und H. Bradshaw (Ган, Ф. и Брэдшоу). Вязкость природных целлюлозных волокон и препаратов целлюлозы в медноаммиачном растворе 207, 208.
- Nake, N. und M. Well (Гаке Н. и М. Вел). Получение тринитроцеллюлозы 241.
- Hall, A. J. (Холл, А.). Вязкость целлюлозы в медноаммиачном растворе 208.
- Haller, R. (Галлер, Р.). Теория крашения хлопкового волокна 508.
- Hanousek, Th. F. (Ганаушек, Т.). Мертвые волокна в хлопчатнике *Gossypium barbadense* (си-айленд) 152.
- Harding, T. S. (Хардинг, Т. С.). Арабиноза из свежесочной мязи 36.
- Ксилоза из кукурузных початков 34.
- Harris, C. (Гаррис). Многочленные цепи ненасыщенных углеводов (строение каучука) 8.
- Hartig und Kübel (Хартиг и Кюбель). Кониферин в камбияльном соке хвойных деревьев 133.
- R. Действие грибка *Merulius lacrymans* на целлюлозу 365, 366.
- Hausser, O. und H. Herzfeld (Хейзер и Герцфельд). Глюкоза в „гидроцеллюлозе“ 293, 296.
- Неизменная целлюлоза в „гидроцеллюлозе“ 292.
- Haworth, W. N. (Хэуорас, В. Н.). Строение галактозы 53.
- Строение глюкозы 321.
- Строение маннозы 57, 58.
- und G. C. Leitch (и Лейтч). 2, 3, 6-триметилглюкоза из октаметилата молочного сахара 333.
- mit W. Charlton und St. Peal (с В. Чарльтоном и С. Пил). Строение целлобиозы 334.
- und E. L. Hirst (и Е. Л. Хирст). Структурная формула целлюлозы 377.
- Hefferich, B. und H. Koester (Гельферих, Б. и Кестер). Действие на целлюлозу трифенилхлорметана 288.
- Henckel-Dopplersmark (Хенкель-Доннерсмарк). Ацетилирование целлюлозы ацетилхлоридом и ацетатом магния 257.
- Эфиры целлюлозы с высшими жирными кислотами 277.
- Henneberg, W. (Хеннеберг, В.). Выделение целлюлозы из клеточного материала бертоллетовой солью и азотной кислотой 161.
- und Stohmann (и Стоман). Получение „сырого волокна“ 125.
- Herzfeld, A. (Херцфельд, А.). Регенерирование моносахарида из гидразона 76.
- Herzog, A. (Герцог, А.). Длина лубяных клеток льна 17.
- Изменение искусственного шелка при набухании 440, 445.
- Измерение величины набухания волокон 439, 440.
- Мертвые волокна в коробочках хлопка 152.
- Различение лубяных волокон по их отношению к растворам красителей 176.
- Содержание целлюлозы в льне после его мочки 156.
- Фигуры набухания хлопковых волокон в медноаммиачном растворе 16.
- Herzog, R. O. (Герцог Р. О.). Вычисленные рентгенограммы целлюлозы 407—411.
- Изменение целлюлозы при мерсеризации 189, 191, 502.
- Лихенин и целлюлоза 11.
- Мерсеризационные полосы 497.
- Неоднородность целлюлозы 413.
- Разложение целлюлозы в горячих растворах нейтральных солей 230.
- Рентгенограмма денитрованной целлюлозы 251, 252.
- Рентгенограмма ацетицеллюлозы 262.
- Рентгенограмма и молекулярный вес 410.
- Строение целлюлозы 379.
- und Mitarbeiter (и сотрудники). Рентгенограммы животного хитина 68.
- und F. Beck (и Ф. Бек). Растворимость целлюлозы в концентрированных растворах солей как функция гидратации ионов 229.
- und R. Gaebel (и Р. Гебель). Диффузия в вязких растворах 226, 271.
- und H. W. Gonell (и Гонель). Нахождение целлюлозы в туниках 11.
- Рентгенограмма лихенина 63, 66.
- Рентгенограмма маннана А. 57.
- und A. Hillmer (и А. Гильмер). Ультрафиолетовый спектр лигнина 134.

- und W. Jancke (и В. Янке). Идентичность рентгенограмм древесины и древесной целлюлозы 27.
- Кристалл целлюлозы, его величина 423, 424, 450.
- Кристаллическое строение целлюлозных волокон 13.
- Рентгенограмма целлюлозы 407.
- und D. Krüger (и Д. Крюгер). Величина кристаллитов древесной и хлопковой целлюлозы 175.
- Диффузионные измерения вязкости растворов нитроцеллюлозы 247, 249.
- Измерение величины коллоидных частиц нитроцеллюлозы 423, 424.
- Измерение диффузионных коэффициентов целлюлозы в швейцеровом растворе 209, 271.
- Растворение и реагирование целлюлозы с величиной частиц, соответствующей величине мицелл данного препарата целлюлозы 223.
- und G. Laski (и Ласки). Инфракрасные спектры природной и мерсеризованной целлюлозы 191.
- und G. Lundberg (и Лондберг). Слабо бензоилированные препараты целлюлозы 280.
- und G. Nickl (и Никль). Диаграммы волокон рами, нитрованных и ацетилованных 416.
- und K. Schweiger (и К. Швейгёр). Набухание ацетилцеллюлозы в растворе нейтральных солей 264.
- Hess K. vgl. auch J. R. Katz (Гесс К. ср. также Катц). Величина мицелл целлюлозы при реагировании и растворении 223.
- Величина молекулы целлюлозы 180, 187.
- Вещества с ненормально высоким молекулярным весом 8.
- Действие щелочей на целлюлозу 189 и сл.
- Молекулярно дисперсное и коллоидно дисперсное распределение производных целлюлозы, растворенных в органических растворителях 424.
- Молекулярные реакции в швейцеровом растворе 201.
- Набухание кристаллических препаратов целлюлозы 435.
- Оксигеллюлоза 303, 306.
- Определение молекулярного веса производных целлюлозы 269, 286, 392.
- Основания и целлюлоза 466.
- Понятие полимеризации 381.
- Растворимая в щелочах целлюлоза (целлюлоза А) 295.
- Рентгенограмма целлюлозы и величина молекул 410.
- Решетка мерсеризованной целлюлозы и не мерсеризованной 495.
- Сравнение лишенина и целлюлозы 11.
- Сушка целлюлозы 437.
- und H. Friese (и Фризе). Биозангидрид биозы (гексаацетат биозана) из целлюлозы 254, 308, 332, 337.
- Выход целлобиозы 331.
- К вопросу об однородности изоцеллобиозы 331.
- Обработка лишайника для извлечения лишенина 63.
- Процесс ацетализа целлюлозы 190, 328, 339.
- und G. Katona (и Катона). Кривые вращения оксигеллюлозы в медноаммиачном растворе 303, 304.
- und E. Messmer (и Е. Мессмер). Вращение лишенина в медноаммиачном растворе 63.
- Двойное реагирование меди с целлюлозой в швейцеровом растворе 194, 212.
- Закон действия масс и взаимодействие с швейцеровым реактивом 206.
- Лишенин и целлюлоза 66.
- Определение молекулярного веса целлюлозы в медноаммиачном растворе 195.
- Связывание меди в швейцеровом растворе 194, 195.
- Hess, K. und E. Messmer (Гесс, К. и Е. Мессмер). Целлюлоза природная и целлюлоза, растворимая в щелочах 295.
- und N. Ljubitsch (и Н. Любич). Вязкость различных препаратов целлюлозы в медноаммиачных растворах 201.
- Кривые вращения гидроцеллюлоз 295.
- Кривые вращения медноаммиачного шелка в медноаммиачном растворе 300.
- Кривые вращения мерсеризованного и природного хлопка в медноаммиачном растворе 191, 192.
- Растворимая в щелочах целлюлоза (целлюлоза А) и целлюлоза волокна 222.
- Удельное вращение в медноаммиачном растворе регенерированной из вискозных растворов целлюлозы и целлюлозы волокна 227.
- und F. Michael (и Михель). Синтез триметилглюкозана 400.
- und A. Müller (и А. Мюллер). Триэтилглюкоза из триэтилцеллюлозы 288.
- Триэтилцеллюлоза 287.
- und H. Pichlmaug (и Пихлмейр). Получение триметилцеллюлозы в кристаллах 283, 284.
- und G. Salzman (и Зальцман). Гептаэтил-β-этилцеллобиозид 336.
- und G. Schultze (и Шульце). Исследование лишенина 401.
- Кристаллические образования в волокнах рами 13, 18.
- Определения молекулярного веса производных целлюлозы 66, 269.
- Различение волокон рами и хлопка по фигурам разъедания 176.
- Растворимость ацетилцеллюлозы 267.
- Расщепление волокон рами в результате частичного ацетилирования 263.
- Ромбические образования в хлопковом волокне 13.
- Способность слабо ацетилованной целлюлозы к кристаллизации 266, 267.
- Целлюлоза из ацетилцеллюлозы 394.
- und E. Messmer (и Е. Мессмер). Вязкость растворов ацетилцеллюлозы 268.
- mit G. Schultze und R. Stahn (с Шульце и Р. Штан). Изменяемость величины мицелл при растворении нитрата целлюлозы в зависимости от концентрации растворения 223.
- Hess, K. und R. Stahn (Гесс, К. и Р. Штан). Исследование инулина и гликогена 401.

- und C. Trogus (и Трогус). Фигуры разъедания гидроцеллюлозы 292, 293.
- und W. Weltzien (и В. Вельтциен). Ацетилирование ацетилхлоридом (ацетат целлюлозы А) 257, 273.
- Определение числа ацетильных групп в ацетилцеллюлозе 275, 279.
- Триметилцеллюлоза, определение молекулярного веса 285.
- 2, 3, 6-Триметилглюкоза из триметилцеллюлозы А 295.
- Целлюлоза А 223.
- und E. Messner (и Е. Месснер). Растворение целлюлозы в щелочи 217.
- mit W. Weltzien, S. Schultze und H. Friese (с В. Вельтциен, Шульце и Фризе). Свойства триацетилцеллюлоз, полученных по различным способам 259.
- Hess, K. mit W. Weltzien, G. Schultze und R. Stahn (Гесс, К. с В. Вельтциен, Шульце и Р. Штан). Определение молекулярного веса триметилцеллюлозы 285.
- und W. Wittelsbach (и В. Вительсбах). Структурная формула целлюлозы 376, 381.
- Hess, W. R. (В. Р.). Зависимость вязкости целлюлозы от эластичного действия ее коллоидного раствора 206, 207.
- Hesse, O. (Гессе, О). Лихенин из *Cetraria nivalis* 62.
- Hessenland (Гессенланд). Маннан из дрожжевой камеди 61.
- Heuser, E. (Хейзер, Е.). Алкилирование целлюлозы 283.
- Камедь из соломы 32.
- Меднощелочное соединение ксилана с феллинговой жидкостью 30.
- Определение целлюлозы по Кросс-Бивэн 169.
- Поглощение щелочи целлюлозой 481.
- Формулы соединений целлюлозы с гидратами оксидов рубидия и цезия 485.
- und R. Bartulesk (и Р. Бартулек). Действие на целлюлозу гидратов оксидов лития, рубидия и цезия 180.
- Калийная целлюлоза 180.
- Литиевая целлюлоза 180.
- Набухание хлопка в щелоках 474 и сл.
- und F. Eisenring (и Ф. Эйзенринг). Гидролиз целлюлозы шавелевой кислотой 320, 323.
- mit N. Hiemer, W. v. Neuenstein und G. Jaume. Исследования метилированных продуктов целлюлозы 286.
- und G. Jaume (и Жейм). Ксилоза из ксилана 34.
- mit W. Neuenstein und G. Jaume. Строение гидроцеллюлозы 294, 295.
- und W. Ruppel (и В. Рупель). Диметилксилан 31.
- R. Schmitt und L. Gunkel. (Шмит и Гункель). Метилирование лигнина 109.
- und F. Schneider (и Ф. Шнейдер). Эфиры угольной кислоты 281.
- und M. Schuster (и М. Шустер). Вязкость растворов целлюлозы 215, 220.
- und C. Skjoldbrand (и Скиолдбранд). Дистилляция лигнина 109.
- und F. Stöckigt (и Штекигт). Исследования оксигидролиз целлюлозы 304.
- und A. Winsvold (и А. Винсвольд). Пирокатехин из солянокислого лигнина 108.
- Hibbert, H. (Хибберт). Строение целлюлозы 373, 387.
- und J. L. Parsons (и Л. Парсонс). Оксигидролиз целлюлозы 303, 306.
- Highfield, A. (Хайфельд, А.). Растворение нитроцеллюлозы в смешанных растворителях 243, 247, 266.
- Hillmer, A. (Хильмер, А.). Отделение лигнина действием фенола 105.
- Hintikka, S. V. (Хинтикка, С. В.). Изахарининовая кислота из целлобиозы 346.
- Hirst, E. L. und C. Purves (Херст, Е. А. и Пурвис). Строение ксилозы 31.
- und G. J. Robertson (и Робертсон). Строение арабинозы 37.
- Hodges (Ходжес). Содержание целлюлозы в льняном волокне 156.
- Hofmeister, F. (Гофмейстер, Ф.). Строение белков 8.
- Hoffmeister, W. (Гофмейстер, В.). Выделение целлюлозы смесью бертолетовой соли и соляной кислоты 162.
- Hofmann, F. (Гофман, Ф.). Эластификаторы 491.
- Hofmann, H. (Гофман, Г.). Повышение реакционной способности целлюлозы при нагревании 348.
- Hoitsema, C. (Гойтсема). Получение тринитроцеллюлозы 241.
- Holmberg, B. Ароматическая природа лигнина 133.
- und T. Wintzeel (и Т. Винтцель). Протокатехиновая кислота из лигнина, полученного из черных щелоков 94.
- Черные щелока 93.
- Hoppe-Seyster, F. (Гоппе-Зейлер, Ф.). Гуминовые вещества из целлюлозы 358.
- Horn (Горн). Действие на целлюлозу р-толуол: сульфохлорида 282.
- Hottenroth, V. (Хоттенрот, В.). Коагуляция вискозных растворов электролитами 224.
- v. Höppl, F. (Ф. Хепель, Ф.). Изменение волокон при набухании 438.
- Hönig, M. und W. Fuchs (Хениг, М. и В. Фукс). Катехудубильное вещество из лигнина сульфитных щелоков 99.
- Протокатеховая кислота из лигнина сульфитных щелоков 98.
- und St. Schubert (и С. Шуберт). Получение лихенина 63.
- Сернокислые эфиры целлюлозы 281.
- und J. Spitzer (и Шпитцер). Осаждение лигнинсульфоновых кислот из сульфитных щелоков 96.
- Hübner, J. (Гюбнер). Влияние натяжения при мерсеризации 498.
- Обратимость процесса набухания целлюлозы в щелоках 492.
- und W. J. Pore (и В. Попе). Набухание целлюлозы в растворах нейтральных солей 227.
- Набухание хлопковых волокон 478, 492.
- Параллелизм явлений при процессе мерсеризации 504.
- und F. Teltscher (и Ф. Тельтшер). Поглощение щелочи целлюлозой 184.
- Irvine, J. C. (Ирвин). Вращение хитина в конц. соляной кислоте 68.
- Определение строения полисахаридов 332, 333.

- und E. L. Hirst (и Хирст). Гидролиз триметилцеллюлозы 287, 296.
- Алкилирование целлюлозы 283, 284.
- Гидролиз триацетата целлюлозы 319.
- Строение 2, 3, 6-триметилглюкозы.
- Строение целлюлозы 377, 378, 387, 399.
- und J. W. H. Oldham (и Ольдхэм). Строение левоглюкозана 356.
- und G. J. Robertson (и Робертсон). Триглюкозоангидрид из целлюлозы посредством ацетолита 331.
- van Iterson jun. G. (Итерсон мл. Г.).
 - Аэробные бактерии из канавной тины, садовой земли и морской воды 362
 - Глюкоза и целлюлоза из плесневых грибов 367.
 - Грибки, расщепляющие целлюлозу, в земле 360, 365.
 - Денитрифицирующие бактерии 363.
 - Расщепляющие целлюлозу ферменты из плесневых грибов 366.
- Ivanow, S. (Иванов, С.). Пентозаны в стружках каменного ореха 56.

J

- Jansen (Янсен). Эфир гликолевой кислоты и целлюлозы 288.
- Jentgen, H. (Иентген). Определение α-целлюлозы 171.
 - Определение ксантогенатных групп в вискозных растворах 218.
- Jonas, K. G. (Ионас). Фуроновая природа лигнина 133.
- Joynes, R. A. Вязкость целлюлозных волокон и препаратов 208.

K

- Kalb, L. und Schoeller (Кальб, Л. и В. Шоллер). Фенольный метод количественного определения целлюлозы 105.
- Karger, J. und E. Schmid (Каргер и Е. Шмид). Разрывное растяжение и крепость набухших волокон 444.
- Karrer, P. (Каррер П.). Лигнин как резервная целлюлоза* 24.
 - Поглощение щелочи при набухании целлюлозы 481.
 - Понятие полимеризации 381.
 - Расщепление целлюлозы кишечным соком улиток 368, 369.
 - Реакция целлюлозы со щелочью 185, 187.
 - Строение левоглюкозана 355, 375.
 - Строение органических высокомолекулярных веществ 415, 436.
 - Строение целлюлозы 378, 387, 399.
 - Энзиматическое расщепление лишенина и целлюлозы 65.
 - und V. Joos (и В. Джус). Строение лишенина 65.
 - Целлобиоза из лишенина 64.
 - und H. Lier (и Лир). Лихотриоза из лишенина 64.
 - und Th. Lieser (и Т. Лизер). Вискозные растворы 216, 219, 227.
 - und K. Nishida (и К. Нишида). Метилирование лишенина 60.
 - Метилирование целлюлозы 283, 284.
 - 2-3-6-триметилглюкоза из метилированного лишенина 65.
- J. Peyer und Z. Zega (Пейер и Цега). Тристеариновые и трипальмитиновые эфиры целлюлозы 278.
- Целлюлоза в коре пробкового дуба 140.
- und A. P. Smirnoff (и А. П. Смирнов). Глюкозные группы в хитине 71.
- Дестилляция хитина с цинковой пылью 70.
- Левоглюкозан из ацетобромглюкозы 356.
- Пятибромистый фосфор и ацетилцеллюлоза 325.
- und M. Staub (и М. Штауб). Левоглюкозан из хитина 65.
- und J. Staub (и И. Штауб). Нахождение лишенина 62.
- und W. Wehrli (Каррер П. и В. Верли). Амидирование целлюлозы 182.
- Kartaschoff (Карташов). Окрашивание ацетатного шелка 57.
- Kast, A. (Каст). Определение древесной камеди 168.
- Katz, J. R. (Катц). Кристаллическое строение маннана В 57.
 - Осмотическое давление и выделение тепла в неразбавленных растворах 469.
 - Рентгенограмма и высокомолекулярные вещества 414.
 - Строение высокомолекулярных веществ 415, 436.
 - Рентгенограмма маннана 13, 57.
 - Рентгенограмма целлюлозы в щелочи 454, 456.
 - Рентгенография набухания целлюлозы в водных растворах ионизированных веществ, 452 и сл.
 - Рентгеноспектрографическое число набухания 483.
 - Синтетический и природный каучук — интерференционные полосы при растяжении 501.
 - Теория набухания 435.
 - Шерсть, шелк и др. волокнистые вещества: сходство их изменений при набухании с изменениями при мерсеризации целлюлозы 496.
 - und K. Hess (и К. Гесс). Диаграмма волокон соединения Кнехта 415 454.
 - Диаграмма (линейная) триметилцеллюлозы 418.
 - Устойчивость целлюлозных волокон в азотной кислоте 161, 234.
 - und H. Mark (и Марк). Рентгенографические исследования целлюлозы в растворах нейтральных солей 230.
 - Рентгенограммы мерсеризированных волокон 415, 457, 497.
 - und W. Vieweg (и В. Фивег). Рентгенография мерсеризации 216.
- Kauffmann H. (Кауфман). Определение оксидцеллюлозы перманганатным числом 305.
- Khouvine Y. (Кувин). Расщепляющие целлюлозу бактерии в кишках человека 362.
- Kiermeier J. (Кирмейер). Расщепление оксиметилфурфурола на леволиновою и муравьиновую кислоты 324.
- Kiesel A. und N. Semiganowsky (Кизель, А. и Н. Семигановский). Осахаривание целлюлозы 315.
- Kiliani, H. (Килиани Г.). Арабиноза из вишневого клея 45.
 - Галактоза из пектиновых кислот 45.

- Kirmreuter H., E. Schlumberger und W. Kirpe. Различение белой и небелой целлюлозы по различной флуоресценции 177.
- Kita, G., T. Matsume, T. Nakashima und J. Sakurada. Пальмитиновые и стеариновые эфиры целлюлозы 279.
— Этерификация целлюлозы нафтеновыми кислотами 282.
- T. Nakashima und J. Sakurada (Т. Накашима и Сакурада). Кинетика процесса омыления ацетилцеллюлозы 274.
— — Этерификация целлюлозы ароматическими сульфокислотами 282.
- Klason, P. (Класон, П.) Выделение лигнина 72%-ной серной кислотой 112.
— Глюкоза из лигнина 64.
— Лигнин и кониферин, связь между ними 133.
— Образование сульфоновых кислот благодаря наличию двойных связей в лигнине 97.
— Осаждение сульфоновых кислот лигнина из сульфитных щелоков прибавкой β -нафтиламина 95.
— Черные щелока, исследование 93.
— und O. Fagerlind (и О. Фагерлинд). Гидролиз целлюлозы 311.
— G. v. Heidenstam und E. Norlin. (Хейденштам и Норлин). Содержание золы в различных растительных материалах 147.
— Состав целлюлозного угля 352.
— Термическое разложение целлюлозы 350, 351.
- Klein, (Клейн). Свойства триацетилцеллюлозы 258.
— Целлобиоза — данные о выходе 330.
- Kling, A. (Клинг, А.). Димерный полуацеталь из оксиацетона 385.
- Klingstedt, F. W. (Клингштедт, Ф. В.). Оксиметилфурфурол-флороглюцид 80, 81.
- Knecht E. (Кнехт, Е.). Соединения азотной кислоты с целлюлозой 229, 233, 454, 466.
— Человеческая слюна, действие на хлопок 369.
— und J. Allen (Аллен). Компоненты кутикулярного слоя хлопка 139.
— und J. H. Platt (Плат). Состав калийной целлюлозы 186.
- Kroll, Ацетилирование целлюлозы 256, 257.
— Получение слабо ацетилированной целлюлозы 265.
- Knevenagel, E. (Кневенагель, Е.). Ацетилирование целлюлозы в присутствии солей 255.
— Вязкость ацетатов целлюлозы 271.
— Конденсационное желатинирование 268.
— Набухание и связывание воды ацетилцеллюлозой 499.
— Омыление ацетилцеллюлозы 274.
— Растворимая в щелочах „гидроцеллюлоза“ 294.
— und H. Busch (Буш). Алкилирование „гидроцеллюлозы“ 283, 286.
— Растворимая в щелочах „гидроцеллюлоза“ из вискозного шелка 294, 297, 319.
— und K. König (Кениг). Определение числа ацетильных групп в ацетилцеллюлозе 275.
- Koch, F. (Кох, Ф.). Ксилоза из дерева 21 30.
- Koeschlin, C. (Кехлин). Гидролиз целлюлозы серной кислотой 310.
— Определение начала разложения целлюлозы 348.
- Körner, Th. (Кернер, Т.). Осахаривание древесины 311, 314.
- Kohnstamm, Ph. (Ковштам). Расщепление целлюлозы прессованным соком домашнего грибка (*Merulius lacrymans* 366).
— Теория смесей 447.
- Kolb, J. (Кольб, Ж.). Жировые и восковые вещества льна 139.
— Мочка льна 155.
— Реакция на пектин 176.
- Kolthoff, J. M. Определение моносахаридов по величине восстановительной способности 77.
- König, J. (Кениг). Выделение кутина из клеточных тканей 136.
— Теория инкрустации 27.
— und E. Rump (и Е. Румп). Зола, содержание в различных клеточных материалах 145.
— — Определение лигнина 72%-ной серной кислотой 112, 119.
— Относительное содержание лигнина в различных клеточных материалах 129.
— König, W. vgl. Dehnert, Fr. (Кениг см. Денерт).
- Krabbe, G. (Краббе). Отложения (аппозиция) новых частиц на внутренней стенке клеточной мембраны 18.
— Смещения клеток лубяных волокон 17.
- Krafft, F. (Крафт, Ф.). Соли жирных кислот и краски в растворах 383.
- Kraus, P. (Крайс, П.). Аппарат для определения крепости волокон 443.
- Kröber, E. (Кребер, Е.). Расчеты для определения пентозы 85.
— und C. Rimbach (Римбах). Содержание ксилана в соломе и древесной смоле 29.
- Kujlrai, Kotoyashi und Torriyama (Куайрай, Котояши и Торрийяма). Набухание целлюлозы в водяном паре 436.
- Kürschner, K. (Кюршнер, К.). Выделение лигнина 110.
— Мерулус — лигнин 113.
— Образование ванилиновой кислоты из солянокислого лигнина 98, 99.

L

- Landsberg (Ландсберг). Ацетилирование целлюлозы 256.
- Lange, G. (Ланге). Щелочная плавка древесины 92.
- Langwell, H. und H. Lloyd Hind (Лангуел и Ллойд Хинд). Термофильные бактерии 363.
- Lebbin, G. (Лебин). Выделение целлюлозы перекисью водорода 162.
- Ledderhose, G. (Ледерхозе). Глюкозамин из хитина 69.
— Уксусная кислота из хитина 69.
- Lederer, L. (Ледерер, Л.). Ацетилирование целлюлозы с сохранением волокнистой структуры 255.
— Гидролиз целлюлозы при ацетилировании 255.

- Триацетилцеллюлоза 255, 271.
 Lenz, F., B. Pleus und J. Müller (Ленце, Ф., Б. Плеус и Мюллер). Манноза из препаратов древесной целлюлозы 61.
 — — Растворение целлюлозы при мерсеризации 191, 192.
 Leuchs, K. (Лейхс, К.). Определение процесса созревания окисных растворов 218.
 Leuchs O. (Лейхс О.). Алкилирование целлюлозы 283.
 — Триацетилцеллюлоза 287.
 Levallois, A. (Леваллуа, А.). Вращательная способность растворов целлюлозы в медноаммиачном растворе 192.
 Levaу, H. A. (Левая). Этерификация целлюлозы фталевой кислотой 282.
 Levene, P. A. (Левене П.). Строение глюкозамина 71.
 Liepatoff, S. (Липатов, С.). Взаимодействие целлюлозы и едкого натра 188.
 — Действие на целлюлозу гидрата окиси бария 188.
 Lilienfeld, L. (Лилиенфельд, Л.). Алкилирование целлюлозы 283.
 Linkmeуer, R. (Линкмейер, Р.). Меднощелочная целлюлоза 213.
 v. Lippmann, E. O. (ф. Липман, Е. О.). γ -Галактан 39.
 Little, Walker und Mork (Литль, Уокер и Морк). Ацетилирование целлюлозы 256.
 Lowe, H. A. (Лове). Мерсеризация целлюлозы при натяжении 472, 473.
 Löwy, E. (Лови, Е.). Состав хитозана 69.
 Lunge, G. und J. Vebié (Люнге и Бебье). Влияние количества воды на процесс нитрации целлюлозы 236.
 — — Влияние на нитрацию целлюлозы количества прибавляемой серной кислоты 235.
 — mit J. Vebié und E. Weintraub (с Бебье и Е. Вейтрауб). Растворимость низко нитрованных целлюлоз с одинаковым содержанием азота 244.
 — und E. Weintraub (и Е. Вейтрауб). Зависимость скорости нитрации целлюлозы от концентрации серной кислоты 235.
 — — Нитрация (этерификация) целлюлозы и температура 237.
 — — Растворимость нитроцеллюлозы 243.
 — und J. Vebié (и Бебье). Тринитроцеллюлоза 241.
 Lüdtke, M. (Людтке, М.). Гидролиз маннана А и маннана В к вопросу о количественном осахаривании целлюлозы 316.
 — Разделение маннана А и В 56.
 — Распределение углеводов в клеточной стенке каменного ореха 57.
 — Цветная реакция маннана В с хлорцианидом 10.
 — Целлюлоза в каменном орехе 56.
- М**
- Masfadyen, A. und Blaxall (Макфадден, А. и Блоксол). Термофильные бактерии 363.
 Madsen, J. (Мадсен). Выход целлобиозы 329, 330.
 Mangin, C. (Манжен). Изотропия пектинов 20.
 Maquenne, L. und W. Goodwin (Макэ, Л. и В. Гудвин). Выход целлобиозы 330.
 — Свойства целлобиозы 328, 332.
 Marcusson, J. (Маркусон). Лигнин как производное фурана 433.
 Mark, H. (Марк) см. также J. R. Katz (Кац).
 — „Высокомолекулярные вещества“ 8.
 — Исследование рентгенограммы целлюлозы 381.
 Masson, D. O. und T. W. Richards (Массон, Д. О. и Т. В. Ричардс). Набухание целлюлозы в водяном паре 436.
 Masson, J. und R. Mac Call (Массон и Р. Мак-Колл). Растворение нитроцеллюлозы в смешанных растворителях 243.
 Maule, C. (Меуле). Реакция перманганата на озревшую мембрану 117.
 Mesklenburg, W. (Мекленбург, В.). Первичные и вторичные частицы 178, 226.
 Meerwein, H. (Мервейн). Комплексные соединения галоидоводородных кислот с галоидными соединениями металлов 231, 256.
 Melander, K. H. A. (Меландер). Пирокатехин из лигносульфоновой кислоты 98.
 — Соли сульфоновых кислот из сульфитных шлаков 96.
 Mellier, A. (Мелье, А.). Натронный метод получения целлюлозы из соломы 164.
 Mendelejeff (Менделеев). Различно нитрованные целлюлозы как химически однородные соединения 239.
 Merseг, J. (Мерсер). Гидратцеллюлоза и алкалицеллюлоза 183.
 — Действие щелочей на целлюлозу хлопка (мерсеризация) 181, 189.
 Messmer, E. (Мессмер), см. также K. Hess (К. Гесс).
 — Удельное вращение метилцеллодиозид, тростникового сахара и трегалозы в швейцеровом растворе 389.
 Meyer K. H. (Мейер, К.). Крашение ацетатного шелка 518.
 Michael, F. (Михеель), см. также K. Hess (К. Гесс).
 — Выделение азотистых веществ из хлопка 143, 261.
 — Тригексозан из целлюлозы 308, 398.
 Mie, G. und H. Staudinger. (Ми Г. и Х. Штаудингер). Исследование рентгенограммы целлюлозы 411, 412, 414.
 Miles (Майлс). Ацетилирование целлюлозы с помощью фосфорного ангидрида и ледяной уксусной кислоты 256.
 Miller, O. K. (Миллер, О. К.). Поглощение едкого натра целлюлозой, как процесс, происходящий по законам распределения, а не вследствие химической реакции 184.
 Miller, O. (Миллер, О.). Поглощение красителей хлопком 494.
 Mitscherlich, A. (Митчерлих, А.). Кипячение древесины с растворами сернисто-кислых солей 24.
 — Отделение нецеллюлозных веществ древесины растворами бисульфита кальция 95, 163.
 — Е. Бактерии — расщепители целлюлозы 360.
 Möhring, A. (Меринг, А.). Деацетилирование нитроцеллюлозы 405.
 — Псевдоморфоз нитроцеллюлозы 423.

- Monier-Williams, G. W. (Монье-Вильямс). Гидролиз целлюлозы 315.
 Mosenthal, H. (Мозенталь). Вязкость нитроцеллюлоз 245.
 — Осмотическое давление нитроцеллюлоз 248.
 — Плотность нитроцеллюлоз 242.
 Mühlmeister, H. (Мюльмейстер, Г.). Осахаривание целлюлозы серной кислотой 314.
 Mikoуama, T. (Микойяма). Вязкость вискозных растворов 220, 224.
 Müller, H. (Мюллер). Выделение целлюлозы действием брома 161.
 — Содержание целлюлозы в льняном волокне после мочки 156.
 K. Müller. Лихенин из *Ramalina fraxinea* 62.
 Muntz, A. (Мунц, А.) Галактоза из семян мотыльковых 21.
- N
- v. Nägeli, C. (ф. Нэгели). Клеточная стенка—ее рост посредством внедрения 18.
 — Клеточные мембраны с различными слоями 12.
 — Мицеллярная теория 12, 177 и сл., 402 и сл., 434 и сл.
 — Предварительное набухание целлюлозы 449.
 — Спиралеобразное расположение целлюлозных мицелл в волокнах 425.
 — Структура клеточной мембраны 12, 507.
 Nanji, D. R., F. J. Paton und A. R. Ling. (Наньи, Д. Р., Ф. Я. Патон и А. Р. Линг). Химическое соединение галактуроновой кислоты с арабаном в пектине 50.
 Nastukoff, A. (Настюков, А.). Оксигеллюлоза 301.
 Neff, J. U. (Неф, Я. У.). Димерный полуацеталь из оксиацетона 385.
 Nelson, E. C. (Нельсон, Е.). Уксусная кислота в пектине 47.
 Nettlefold, F. (Нетлефольд, Ф.). Различная степень нитрации хлопковой и древесной целлюлоз одной и той же нитрующей смесью 238.
 Neuberger, C. (Нейберг). Строение глюкозамина 70.
 — и R. Sohn (и Кон). Сбраживание фильтровальной бумаги и получение ацетала 369, 370.
 — и J. Wohlgemuth (и Вольгемют). Разделение арабинозы от ксилозы 75.
 v. Neuenstein, W. (ф. Нейенштейн, В.). Отношение ацетилцеллюлозы к растворителям 267.
 Nitritfabrik, A. G. Körenick. Формилцеллюлоза 277.
 Nodder, Chr. R. und R. W. Kinkead (Ноддер и Р. В. Кинкид). Укорочение волокон при набухании 477.
 Noll, F. (Нолль, Ф.). Исследование роста клеточной мембраны окрашиванием 18.
 Notmann, W. (Норманн, В.). Меднощелочное соединение целлюлозы 194, 213.
- O
- Obermiller, J. (Обермиллер). Регулирование влажности тока воздуха 451.
 Offer, T. R. (Оффер, Т.). Соединение остатков глюкозамина в хитине 71.
 Omelianski, W. (Омелянский, В.). Водородное брожение целлюлозы 361, 364.
 — Метановое брожение целлюлозы 361, 364.
 Ost, H. (Ост, Г.). Ацетоллиз целлюлозы 327—331, 339.
 — Ацетоллиз целлюлозы в присутствии хлористого цинка 257.
 — Влияние предварительной обработки целлюлозы на вязкость медноаммиачных растворов целлюлозы 245.
 — Выход целлюлозы 330.
 — Вязкость различных препаратов целлюлозы в медноаммиачном растворе 207.
 — Приготовление швейцеровых растворов 210.
 — Слабо ацетилованная целлюлоза 265.
 — Строение целлюлозы 381.
 — Сульфоацетат целлюлозы 265.
 — Триацетилцеллюлоза 272.
 — Уменьшение молекул целлюлозы при ацетилровании 258.
 — Целлотриоза из целлюлозы 308, 331.
 — und R. Bretschneider (и Р. Бретшнейдер). Химическая неоднородность препаратов гидроцеллюлозы 292.
 — und T. Katayama (и Т. Катаяма). Определение числа ацетильных групп в ацетилцеллюлозе 274.
 — und F. Klein (Ф. Клейн). Состав слабоацетилованной целлюлозы 280.
 — Трибензоилцеллюлоза 280.
 — und W. Ost (В. Ост). Элементарная формула „гидроцеллюлозы“ 291.
 — und R. Prosteigel (и Р. Прозигель). Изоцеллаобиоза 329, 337.
 — und F. Westhoff (и Ф. Вестгоф). Гидратцеллюлоза 189, 298, 493.
 — Сушка целлюлозы 437.
 — und L. Gessner (Л. Гесснер). Исследование вискозных растворов 215, 221, 224.
 — und L. Wilkening (и Л. Вилькеинг). Гидролиз целлюлозы серной кислотой 310, 313—315.
 Ostwald, Wo. (Оствальд, В.). Растворимость препаратов целлюлозы 243, 267.
 Ott, E. (Отт, Е.). Рентгенограммы лихенина и целлюлозы 66.
 — Рентгенограмма третьей модификации целлюлозы 412.
 — Элементарные тела целлюлозы по рентгенограмме 413.
 Otto, H. (Отто). Неравномерное разрушение хлопковых волокон и волокон луба липы, и построение клеточных стенок из фибрилл 13.
- P
- Patterson, J. (Паттерсон). Маннан из стружек каменного ореха 59.
 Pauly, Wo. (Паули, В.). Теория набухания 460, 462, 466, 471.
 Pauly, H. (Паули). Отделение лигнина серной и уксусной кислотами 112.
 Pauep, A. (Пайэн, А.). „Инкрусты“ 24.
 — Компоненты клеточной стенки 20.
 — Нецеллюлозные вещества клеточных мембран как наполняющие и склеивающие вещества 19.
 — Пектины как склеивающие вещества растительных клеточных мембран 42.

- Теория инкрустации 19.
 — Целлюлоза, выделяемая из клеточных стенок действием азотной кислоты 104.
- Pegatoner, A. und A. Tamburello (Пегатонер, А. и А. Тамбурелло). Строение мальтозы 352.
- Pfeiffer, P. (Пфейфер, П.). Свойства фенилуксусной и мндальной кислот в растворах 383.
- Pictet, A. (Пикте, А.). Формула строения целлюлозы 376.
 — und M. Stamer (М. Крамер). Строение левоглюкозана 355.
 — und M. Gaulis (М. Гаулис). Эйгенол из солянокислого лигнина 99, 110.
 — und J. Sarasin (Я. Саразин). Сухая перегонка целлюлозы под уменьшенным давлением 353, 354.
- Piest, C. (Пист). Вязкость растворов нитроцеллюлоз и предварительная обработка целлюлозы 246.
 — Изменение вязкости нитроцеллюлозных растворов при старении 246.
- Polanyi, M. (Поляний). Рентгенограмма волокон 408, 409, 426, 430 и сл.
 — Элементарные тела целлюлозы из рентгенограмм 379, 388.
- Poumarède, A. J. und L. Figuiet (Пумаред, А. Я. и Л. Фигье). Получение ксилана щелочной экстракцией древесных опилок тополя 29.
- Pringsheim, H. (Прингсхейм). Брожение целлюлозы благодаря термофильным бактериям 363.
 — Действие бактерий, связывающих азот 364.
 — Действие энзим 367.
 — Образование целлобиозы из целлюлозы действием микроорганизмов 368.
 — Понятие о полимеризации 381.
 — Строение высокомолекулярных органических веществ 415, 436.
 — Строение „гидроцеллюлозы“ 294.
 — Строение „оксицеллюлозы“ 303, 345.
 — Строение целлюлозы 377.
 — mit A. Genin und R. Perewosky (Совместно с А. Генин и Р. Перевосский). Дисахарид из маннана садепа 60.
 — Маннан из корневых шишек садепа 61.
 — und H. Magnus (Г. Магнус). Ацелирование солянокислого лигнина 109.
 — und K. Seifert (К. Зейферт). Молекулярный вес триацетилманнана А 58.
 — — Расщепление лихенина водной вытяжкой овсяного солода 64.
 — — Свойства маннана А 56.
 — Трисахарид из стружек каменного ореха 59.
 — и соотрудники. Нагревание лихенина в глицерине 66.
- Procter, H. R. und J. A. Wilson (Проктер и Вильсон). Набухание желатин 469.
- Prud'homme, M. (Прюдом). Чувствительность целлюлозы к воздуху (кислороду) в медноаммиачном растворе 211.
- Prude, J. (Прайд). Строение галактозы 53.
- Pummeier, R. (Пуммерер, Р.). Органические вещества с высоким молекулярным весом 8.
 — und W. Guhr (В. Гумр). Расщепление α -оксиметилфурфуrolа на левулиновую и муравьиную кислоты 324.
- Purdie, Th. und J. C. Irvine (Пурди, Т. и Ирвин). Алкилирование сахаров 283.

R

- Ramann, E. und B. Gossner (Раман, Е. и Госснер). Состав золы ясеня 149.
- Rassow B. und E. Dögg (Расов, Б. и Дорр). Девитрация нитроцеллюлозы 253.
 — und M. Wadewitz (и М. Вадевитц). Исследования вискозных растворов 215, 216, 221, 222.
- Reimers, H. (Реймерс). Мицеллярные ряды в лубяных волокнах 425.
- Reinke E. (Рейнке, Е.). Бактерии—расщепители целлюлозы в пахотной земле 360.
 — J. Модуль эластичности и степень набухания 442.
- Reis, R. (Рейс, Р). Манноза из стружек американского каменного ореха 21, 56.
 — — Обследования прорастания (дифференциация тканей) 57.
 — — „Резервная целлюлоза“ при опытах прорастания 23.
- Reitstötter, J. (Рейстетер). Вязкость растворов нитроцеллюлозы 245.
- Riesenfeld, E. H. und Reinholz (Ризенфельд и Рейнгольд). Гидратация ионов 462.
- Ristenpart, E. und E. Pfau (Ристенпарт, Е. и Е. Пфау). Метиленовое число оксицеллюлозы 305.
- Ritter, G. J. (Риттер). Пластинчатое расположение нецеллюлозных веществ на целлюлозном волокне 91.
- Ritter-Kellner (Риттер-Кельнер) Обработка древесины 163.
- Robertson, R. (Робертсон, Р.). Вязкость медноаммиачных растворов нитроцеллюлозы 247, 271.
- Rodewald, H. (Родевалд). Оценка величины частиц (мицелл) волокон 421.
- Rothlin, E. (Ротлин). Вязкость коллоидных растворов 206.

S

- Sachse, R. (Заксе, Р.). Дерево как смесь целлюлозных частиц с инкрустирующими веществами 27.
- Salkowski, E. (Залковский, Е.). Камедь из соломы 32.
 — — Опыты получения чистого арабана 35.
 — — Разделение ксилана и арабана 29.
 — und C. Neuberg (К. Нейберг). Ксилоза из d-глюкуроновой кислоты при действии гнилостных бактерий 54.
- Sames, M. (Самек). Осаждение солей лигнинсульфоновых кислот 96.
- Saroschnikow, A. (Сапожников, А.). Зависимость нитрующей способности смесей серной и азотной кислот от парциального давления азотной кислоты 235, 236.
- Sarasin, J. (Саразин). Термическое разложение целлюлозы 350, 351.
- Scheibler, C. (Шейблер). Арабиновая кислота 46.
 — — Арабиноза из клеточной ткани сахарной свеклы и из гуммиарабика 34, 41.
 — — Вопросы номенклатуры 28, 38.
 — — Удельное вращение препаратов арабана 35.

- Schering und Loose (Шеринг и Лозе). Слабо ацелированная целлюлоза 265.
- Scherrer, P. (Шерер, П.). Кристаллики целлюлозы 13.
— Определение величины кристаллитов 422.
— Рентгенограмма параллельных волокон рами 407.
- Scheurer, A. (Шейер, А.). Поглощение извести хлопчатобумажной тканью 188.
— Температура разложения целлюлозы, 348, 349.
- Schleiden, M. J. (Шлейден). Качественное определение целлюлозы раствором иода в серной кислоте 165.
— Объяснение одревеснения различием мембранообразующих веществ 26.
- Schliemann, W. (Шлиман В.). Выход целлобиозы 330.
— Свойства целлобиозы 336.
- Schlösing (Шлезинг). Определение азота в нитроцеллюлозе 234, 238.
- Schlossberger, J. (Шлосбергер). Вещества, выделяющие целлюлозу из медноаммиачного раствора 192.
- Schmidt, E. (Шмидт, Э.). Выделение целлюлозы действием двуокиси хлора 159.
— Отделение лигнина из клеточных стенок 103.
— Углеводная природа лигнина 133.
— Химическое соединение компонент клеточной стенки 26.
— E. Graumann und F. Duysen (Громан и Дюйзен). Обработка клеточной стенки двуокисью хлора 101.
— Экстракция ксилана из буковой древесины, 33.
— W. Haad und L. Sperling. Определение лигнина в льне и конопле 120.
— und A. Miermeister (и А. Мирмайстер). Отделение лигнина из клеточных стенок более низких по систематике растений 103.
— und Mitarbeiter (и сотрудники). Глюкуроновая и галактуроновая кислоты из клеточных стенок растений 52.
— Количественное определение галактозы при помощи избирательного брожения 74.
- Schöll, E. (Шолль). Хитин из каменных грибов 68.
- Schönbain, Chr. Fr. (Шенбейн). Получение нитроцеллюлозы 234.
- Schorger, A. W. (Шоргер, А. В.). Маннаны в древесине 61.
— Манноза из древесины 61.
— Строение целлюлозы 380, 387.
- Schrauth, W. (Шраут, В.). Ароматическая природа лигнина 133.
- Schroeder, H. (Шредер, Г.). Общая масса углерода растений на земле 9.
— Состав золы древесины 149.
- Schroeter, G. (Шретер). Строение полимерных кетенов 386.
- Schulze, E. (Шульце, Э.). Гемичеселлюлоза 22.
— Нахождение галактанов 38.
— Распространение маннанов 55.
— Резервная и скелетная целлюлоза 22.
— Стахиоза в семенах люпина 38.
- Schulze, F. (Шульце Ф.) Выделение целлюлозы бертолетовой солью и азотной кислотой 161.
— Наименование „лигнин“ 24.
- Обозначение „целлюлоза“ 22.
— Реакция хлор-цинк-иода на целлюлозу 164.
— Целлюлоза из древесины 104.
— Целлюлоза как основное формообразующее вещество клеточной стенки (сохранение после обработки формы первоначального волокна) 26, 27.
- Schunck, E. (Шунк, Е.). Воск из кутикулярного слоя хлопка 139.
— Выделение красителей из хлопка 141.
- Schützenberger, P. (Шютценбергер, П.). Триацетилцеллюлоза 254.
- Schwalbe, C. G. (Швальбе). Восстановительная способность гидроцеллюлозы 291.
— Гидролиз целлюлозы и ее поверхность 309.
— Гидролизное число целлюлозы 174, 299.
— Определение медного числа 172.
— Определение целлюлозного числа 173.
— Подразделение целлюлоз 26.
— Разграничение древесных целлюлоз 176.
— Iаделение (отграничение) „гидро“- и „гидратцеллюлозы“ 299.
— Разделение „окси“- и „гидратцеллюлозы“ 302, 303.
— Распознавание разного рода искусственного шелка 177.
— Растворимые в щелочах части „гидроцеллюлозы“ 293.
— Состав гидратцеллюлозы 189, 196, 299.
— „Стандартная“ целлюлоза 150.
— Целлюлоза, набухшая — поглощение ею воды 421, 449, 496.
— und E. Becker (и Бекер). Баритовая стойкость целлюлоз 171.
— Восстановительная способность целлюлозы и гидроцеллюлозы 292.
— Кислая природа „оксицеллюлозы“ 305.
— Содержание воды в размолотой целлюлозе 450.
— und A. af Ekenstam (А. аф-Экенстам). Мерулиус-лигнин 112, 113.
— und G. A. Feldmann (А. Фельдман). Глюкуроновая кислота из экстракта белой целлюлозы соломы после гидролиза 51, 52.
— und R. Scherr (Р. Шерр). Термическое разложение целлюлозы под давлением с солянокислыми солями 359.
— und W. Schulz (Шульц). Декстрин в гидроцеллюлозе 297.
— Осахаривание целлюлозы серной кислотой 314.
— Содержание жиров и смол в древесине при лежании 141.
- Schwarz, H. (Шварц). Вязкость растворов нитроцеллюлозы 246.
- Schweizer, E. (Швейцер, Е.). Растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе 192.
- Seillère, G. (Сейэр). Расщепление целлюлозы кишечным соком улиток 368.
- van Senus, A. H. (ван Сенус). Маслянокислое брожение 369.
— Энзимы бактериального брожения 367.
- Sherrard, E. C. und A. W. Froehke (Шеррард и Фрельке). Поляриметрия гидролиза целлюлозы в соляной кислоте 318.
- Sieber, R. (Зибер, Р.). Извлечение жиров, воска и смол из древесины 138.

- und Walter (и Вальтер). Определение целлюлозы по методу Кросса и Бивена 169.
- Simonson, E. (Симонсен). Осахаривание древесины 311.
- Skraup, Zdeněk (Скрауп). Ацелирование целлюлозы ацетилхлоридом 257.
- und E. Geinsperger (Гейншпергер). Ацетохлорцеллобиоза из целлюлозы 344.
- und J. König (Кениг). Свойства целлобиозы и ее производных 336.
- Состав целлобиозы и ее свойства 328.
- Soc. Anonyme d'Explosifs et de Produits chimiques (Анонимное химическое общество). Ацелирование целлюлозы 256.
- Soxhlet, F. (Сокслет). Определение сахара 77.
- Staudinger, H. (Штаудингер). Понятие полимеризации 381.
- Строение высокомолекулярных органических веществ 4.
- Строение полимерных кетенов 386.
- Строение целлюлозы 381.
- Steiger, E. (Штейгер, Е.). Стахиоза в семенах люпина 38.
- Stern, A. L. (Штерн). Сернокислые эфиры целлюлозы 281.
- Stiasny, E. (Стиасни). Различие между основными частицами и ассоциированными молекулами 414.
- Süvern, K. (Сюверн, К.). Определение нитратного шелка при помощи пробы с дифениламином 177.
- Т**
- Tanret, St. (Танре). Левоглюкозан из пшеницы 354.
- Tapeiner, H. (Тапейнер, Г.). Целлюлоза в пищеварительном канале живых организмов 360.
- Tassel (Тассель). Целлюлоза в льняном волокне после мочки 156.
- Testoni, G. (Тестони). Определение пентозанов 87.
- Thiele, E. D. (Тиле, Э.). Медный шелк из швейцеровых растворов 213.
- Thies, F. H. (Тис). Действие щелочи на целлюлозу 184.
- Thomas und Prevost (Тома и Прево). Мерсеризация египетского хлопка при натяжении 473.
- Thomson, Th. O. (Томсен, Т. О.). Древесная камедь 38.
- Tiemann, F. und W. Haarmann. Строение кониферина 133, 134.
- Tilghman, V. K. (Тильгман). Обработка древесины сернистой кислотой 162.
- Tollens, V. (Толленс, в.). Древесная камедь 29, 121.
- Определение пентозанов 84 и сл.
- Определение фурфурола 78, 79.
- Применение нафторезорцина для отличия глюкоуроновой и галактуроновой кислот от пентоз 88.
- Строение целлюлозы 371, 372, 387.
- Фукоза на морских водорослях и траганта 37.
- und Mitarbeiter (и сотрудники). Галактоза из свекловичных стружек 46.
- und E. W. Allen (Аллен). Ксилан из вишневого клея 29.
- — Пентозан и древесина (реакция флороглюцина) 114.
- und R. Dmochowski (и Р. Дмоховский). Выделение целлюлозы из древесного волокна азотной кислотой 162.
- W. B. Ellet und W. Mayer (Эллет и Майер). Определение метилпентозанов 86.
- und O. v. Faber (О. ф. Фабер). Окисление целлюлозы бромом в присутствии углекислого кальция 301, 306.
- und R. Gans (Р. Ганс). Манноза из слизи салапа 60.
- und R. Hainers (Р. Гауерс). Гидролиз препаратов, содержащих арабан 36.
- und J. B. Lindsey (Я. Б. Линдсей). Лигнинсульфоновые кислоты из сульфитных щелоков 95.
- Манноза в сульфитных щелоках 61.
- J. J. Murgow und J. Sack (Муромов и Зак). Переход продуктов разрушения целлюлозы в раствор при действии горячих растворов извести 171.
- und K. Oshima (К. Ошима). dl-Галактоза в слизистых продуктах из японских морских водорослей (нори) 53.
- und C. Schütze (и Шульце). Ксилоза из пшеничной соломы 34.
- und R. W. Tromp de Haas (Тромп де Хаас). Состав пектиновых кислот 40.
- und H. J. Wheeler (Уилер). Ксилоза ксилана 30, 33.
- Traube, W. (Траубе, В.). Комплексные соединения меди с глицерином 193.
- Реакция целлюлозы с медью в швейцеровом растворе 194, 458.
- Tropsch, H. (Тропш). Перегонка солянокислого лигнина в вакууме 110.
- und A. v. Philippovich (Филлипович). Целлюлозный уголь, образование и состав 358.
- Tschilkin, M. (Чиликин). Кератин из азотсодержащих щелоков, полученных при варке хлопка 143.
- Tschirch und Will (Чирч и Вилл). Красители в мембране черного дерева (*Diospyros ebenum*) 146.
- У**
- Ungar, E. (Унгар). Определение лигнина диметиловым эфиром флороглюцина 124.
- Определение лигнина соляной кислотой 117.
- Определение лигнина флороглюцином 124.
- Поглощение лигнином хлористого водорода 124, 131.
- Растворимость лигнина, полученного из лиственных деревьев в спирте 130.
- Реакция перманганата на лигнин дуба, джута и клена 117.
- und R. Jäger (Р. Егер). Определение фурфурола барбитуровой кислотой 87.
- Urban, H. (Урбан). Выделение лигнина 110.
- Urquhart, A. R. und A. M. Williams (Уркхарт и Вильямс). Набухание целлюлозы в водяном паре 436.

V

- Venn, H. J. P. (Венн). Выход левоглюкозана из целлюлозы 353.
- Vieille, P. (Виель, П.). Влияние соотношения H_2SO_4 и HNO_3 в нитрующей смеси на степень нитрации целлюлозы 234.
- Возрастание скорости нитрации целлюлозы с увеличением концентрации азотной кислоты 233.
- Девять нитроцеллюлоз, различающихся по содержанию азота 239.
- Опыты получения тринитроцеллюлозы 241.
- Vieweg, W., vgl. auch J. R. Katz (Фивег, В., ср. также Кац).
- Поглощение щелочи целлюлозой (набухание) 480.
- Соединение целлюлозы с щелочью (состав щелочной целлюлозы) 184, 185, 456.
- Vignon, L. (Виньон, Л.). Оксидцеллюлоза 301.
- Опыты получения тринитроцеллюлозы 241.
- Строение целлюлозы 372.
- Vongerichten, E. und Fr. Müller (Фонгерихтен, Е. и Мюллер). Левоглюкозан из апиина 354.
- Votosek, E. (Воточек, Е.). Разделение фурфурола и метилфурфурола 81, 86.
- und R. Vondrasek (и Р. Вондрачек). Выделение моносахаридов с помощью ароматических гидразинов 74.

W

- Waentig, P. (Вентиг, П.). Зависимость вязкости вязкозных растворов от механического изменения волокна целлюлозы 222.
- und W. Gierisch (и В. Гириш). Определение содержания лигнина с помощью хлорного числа 124, 132.
- und E. Kerényi (и Е. Керени). Содержание метоксила в лигниновых препаратах 130.
- Растворение лигнина в концентрированной соляной кислоте 130.
- Wahlberg, H. E. (Вальберг, Г. Е.). Содержание жиров и смол в дереве 141.
- Waldschmidt-Leitz, E. (Вальдшмидт-Лейц, Е.). „Высокомолекулярные вещества“ 8.
- Waterman, H. J. und J. N. J. Perquin (Уотерман и Перкин). Сожжение целлюлозы 359.
- Wegscheider, R. (Вегшейдер). Ступенчатая кривая зависимости поглощения щелочи хлопком от концентрации щелочи 185.
- v. Weismann, P. P. (ф. Веймарн, П. П.). Диспергирование целлюлозы при помощи растворов нейтральных солей очень низкой концентрации 230.
- Растворение и осаждение целлюлозы в растворах нейтральных солей 228, 229.
- Weissenberg, K. (Вейсенберг, К.). Диаграмма волокон со спиральной структурой 428.
- Твердое агрегатное состояние молекул (микрокристички) 178.
- Weltzien, W., vgl. auch K. Hess (Вельциен В., ср. также К. Гесс).
- Набухание искусственного шелка в растворах едкого натра 480.
- Полное набухание целлюлозных волокон в щелочи 485.
- Укорочение целлюлозных волокон при набухании в щелочах 492.
- und K. Nakamura (К. Накамура). Определение медного числа для целлюлозы, растворимой в щелочи 172, 173, 296.
- und R. Singer (Р. Зингер). К вопросу об однородности процеллозы 331.
- Свойства изоцеллобиозы 335.
- Целлюлозодекстрины 395, 396.
- Wendt, F. A. T. C. (Вендт). Экстракт, действующий на целлюлозу из *Monilia sitophila* 366.
- Wenzel, F. (Венцель, Ф.). Продукты конденсации ванилина и флороглюцина 116.
- Wichelhaus, H. (Вихельгауз). Фенол из целлюлозы при термическом расщеплении ее 351.
- und W. Vieweg (В. Фивег). Действие гидратов окисей бария и стронция на хлопчатобумажную вату 188.
- Wiener, O. (Винер, О.). Двойное лучепреломление палочек 405.
- v. Wiesner, J. (ф. Виснер, Я.). Брожение пектиновых веществ при мочке льна 155.
- Волокна обычного хлопка, короткие волокна на кожуре семян (*Grundwolle*) и короткие волокна на заостренной части семени (*Barthaare*) 152.
- Дерматозомы 13.
- Краситель в волокнах нанкинского хлопка 144, 145.
- Окрашивание древесной ткани флороглюцином (реакция Виснера) 114, 116.
- Ширина волокна очищенного льна 17.
- Will, W. (Вилл, В.). Оксипировиноградная кислота из нитроцеллюлозы 308.
- Williams, H. E. (Вильямс, Г. Е.). Набухание ацетилцеллюлозы в растворе нейтральных солей 264.
- Растворимость целлюлозы в концентрированных растворах солей как функция гидратации ионов 229.
- Willows, K. S. und A. C. Alexander (Уиллоус и Александер). Изменение поперечных сечений волокон при набухании 438.
- R. W. T. Barrat und F. H. Parker (Барат и Паркер). Укорочение целлюлозных волокон при набухании в щелочах 492.
- Willstätter, R. und L. Kalb (Вильштеттер, Р. и Л. Кальб). Восстановление лигнина иодистоводородной кислотой 110, 133.
- Лигнин как углевод 133.
- Метод получения лигниновых препаратов 107.
- und G. Schudel (Г. Шудель). Определение альдогексозы в смеси с фруктозой 77.
- und L. Zechmeister (Л. Цехмейстер). Выделение лигнина действием концентрированной соляной кислоты 106.
- Растворение целлюлозы в сильно концентрированной соляной кислоте 317, 329.
- Wilson, J. H. und W. H. Wilson (Вильсон). Теория набухания 470.
- Winogradsky, M. S. (Виноградский, М. С.). Расщепляющие целлюлозу грибки в гумусе 360.

- Winterstein, E. (Винтерштейн, Е.).
dl-Галактоза из смолы Чагуал 53.
— Нахождение хитина 67.
- Wise, L. E. und H. N. Jones (Визе, Л. и Джонс). Действие на целлюлозу аэробных бактерий и бацилл Коли 335.
- Wislicenus, H. (Вислиценус, Г.). Определение лигнина 90.
— Теория инкрустаций—адсорбция нецеллюлозных веществ целлюлозными волокнами в клеточной стенке 27.
— und W. Gierisch (и В. Гириш). Полный размол сухой целлюлозы 450.
- van Wisselingh, C. (Висселинг). Нахождение хитина 67.
— Нахождение целлюлозы в зеленых водорослях 11.
— Образование клеточных стенок в нитях *Sirogyra* непосредственно из плазмы 17, 18.
— Отделение примесей от клеточных препаратов нагреванием с глицерином 165.
— Рост клеточной мембраны *Oedogonium cyathigerum* путем внедрения мелких частиц между слоями 18.
— Целлюлоза в клеточной стенке пробки 9, 141.
— Целлюлоза в клеточных мембранах настоящих грибов 10.
— Целлюлоза в миксомицетах 10.
— Цветная реакция хитозана на хитин 69.
- Witz, G. (Витц). „Оксицеллюлоза“ 301.
- Wohl, A. (Воль, А.). Ацелирование целлюлозы ацетохлоридом с прибавкой пиридина 257.
— Получение трибензоилцеллюлозы обработкой целлюлозы бензоилхлоридом и пиридином 280.
— und K. Blumrich (К. Блумрих). Реверсивное действие серной кислоты при гидролизе целлюлозы 313.
— und H. Kroll (Г. Круль). Гидролиз целлюлозы соляной кислоты 318.
— und C. Neuberg (Нейберг). Строение гликолевого альдегида и оксацетона 384.
- v. Wolff, E. Th. (ф. Вольф). Содержание золы в различных видах соломы 147.
- Wolff, H. und E. Scholze (Вольф и Шольце). Разделение смоляных и жирных кислот 140.
- Wolf J. Метилловый спирт в виноградных выжимках 46.
- Wuskoff, R. W. G. (Виков). Рентгенограмма после разложения кислотой 455.
- Wuppe und Powell (Винне и Пауэл). Применение растворов целлюлозы в хлористом цинке для производства нитей ламп накаливания 228.
- de Wyss, G. (де-Висс, Г.). Сероуглерод из тритиокарбонатов при подкислении вязких растворов минеральной кислотой 219.

У

- Yamaga, N. (Ямага, Н.). Диффузионный метод исследований нитроцеллюлозных растворов 247, 249.

Z

- Zart, A. und Mönckemeier (Царт, А. и Монкмейер). Определение степени сгравания вязких растворов по количеству сероуглерода 218.
- Zechmeister, L. (Цейхмейстер, Л.).
— Цветные реакции древесины и продуктов конденсации ароматических альдегидов и аминов 116.
- Zempen, G. (Цемпен). Строение целлобиозы 334, 335, 398.
- Zetzsche F. und G. Rosenthal (Цетше и Розенталь). Целлюлоза в клеточной стенке пробки 9, 141.
- Zsigmondy, R. (Зигмонди). Первичные и вторичные частицы 178, 226, 247.
- Zuntz, N. см. G. Haberlandt (Цунц см. Каберланд).

А

- Адиопоцеллюлозы 26
 Адсорбция, не специфичная 461
 — специфичная 466
 Азот, определение в препаратах клеточных стенок по Кьельдалю 143
 — содержание в различных материалах клеточных стенок 145
 Азотная кислота, набухание целлюлозы 232, 319, 453.
 — расщепление дерева 91, 104, 162
 — этерификация целлюлозы 232 и сл.
 Ализарин, крашение хлопка 512.
 Алкалилигнин см лигнин.
 Алкалицеллюлоза (щелочная целлюлоза), влияние кислорода воздуха на созревание 222
 — влияние предсозревания на вязкость вискозных растворов 221, 222.
 — набухание целлюлозы в щелочах 453.
 — рентгенограмма 458, 498.
 — увеличение растворимости в щелочи при созревании 221, 222.
 — формула 188, 535.
 Алкалоиды, нахождение их в клеточных стенках 142.
 Алкоголи (спирты), образование двойных соединений с гидратами окиси металлов 181.
 Алкоголят кальция, формула 182.
 Алкоголь из мхов 62.
 Альфа-целлюлоза (α -целлюлоза) 169.
 Алюминий 146.
 Амилоид из целлюлозы при помощи концентрированной серной кислоты 281.
 Анаэробные бактерии 361.
 Анизотропия различных целлюлоз 429.
 Анилин-ацетатная проба, реакция на фурфурол 83.
 Анилин черный, крашение хлопка 511.
 Арабан, вопросы строения 36, 521.
 — из камедей и слизей 34.
 — из клеточных мембран семян и плодов 34.
 — из пектиновых веществ 34.
 — к вопросу о самостоятельном нахождении в клеточной стенке 50, 51.
 — колебания величины удельного вращения различных препаратов 35.
 — нахождение различных видов 35.
 — очистка 35.
 — способы определения 72.
 Арабиновая кислота 35, 44.
 I-Арабиноза, восстановительная способность 77.
 — из арабана 35.
 — из вишневой камеди 45.
 — из пектиновой кислоты 41, 44, 45, 49.
 — из сахарной свеклы 34.
 — обнаружение 74.
 — свойства 73.
 — строение 36.
 Ассоциация, определение понятия 381.
 — при определении молекулярного веса ацетилцеллюлоз в ледяной уксусной кислоте 271.
 Ацетальегид, образование при метановом брожении целлюлозы 370.
 Ацетатный шелк, крашение 517.
 — — получение из целлита 266.
 Ацетаты декстринов, возникновение при ацетоллизе целлюлозы 395.
 Ацетилбромид, ацетоллиз целлюлозы 328, 340.
 Ацетилирование целлюлозы 253, 255, 547, 550.
 Ацетилсерная кислота, значение для ацетоллиза целлюлозы 327.

- Ацетилхлорид, ацетоллиз целлюлозы 328, 344.
 Ацетильные группы, определение 274, 324.
 Ацетилцеллюлоза А, отношение к „гидроцеллюлозе“ 260.
 — отношение к „оксицеллюлозе“ 260.
 — свойства 259, 260.
 Ацетилцеллюлоза, влияние на физические свойства примесей ацетатов сахаристых веществ 258.
 — вторичное растворение малоацетилированных эфиров в смесях бензола со спиртом 265, 266.
 — зависимость вязкости от величины кристаллов 268, 269.
 — зависимость вязкости от происхождения и предварительной обработки целлюлозы 268.
 — идентичность углеводов, образующих ацетаты целлюлозы 260.
 — изменение мицелл при кристаллизации из растворов 267.
 — изменение величины частиц в растворе в зависимости от концентрации 259.
 — кристаллизация диацетата 266.
 — набухание в растворах нейтральных солей 264.
 — набухание в смесях жидкостей 271.
 — независимость удельного вращения от внешних свойств 260.
 — не вполне ацетилированные эфиры (целлит) 264 и сл.
 — омыление 274.
 — определение молекулярного веса 266, 269 и сл.
 — отношение не вполне ацетилированных эфиров к растворителям 264, 266, 267.
 — параллельность вязкости и свойств препаратов целлюлозы 268.
 — превращение целлита в триацетилцеллюлозу 266.
 — ср. также триацетилцеллюлоза.
 — уменьшение вязкости в растворах при переосаждении 268.
 — фракционирование и вязкость кристаллической ацетилцеллюлозы 267.
 Ацетобромглюкоза из целлюлозы 341.
 Ацетобромцеллобиоза из целлюлозы 341.
 Ацетоллиз целлобиозы 326.
 — целлюлозы 326.
 Аце он-глюкоза, кривая вращения в медно-аммиачном растворе 389.
 Ацетон из целлюлозы при термическом разложении 350.
 Ацетохлорцеллобиоза из целлюлозы 344.
 „Ашидцеллюлоза“ 293, 299.

Б

- Бактерии, их действие на целлюлозу 360 и сл., 560.
 Бамбук, содержание золы 147.
 — содержание лигнина 127, 129.
 Бездымный порошок, содержание тринитроцеллюлозы 241.
 Белковые вещества, определение в препаратах мембран по содержанию азота 143.
 — — присутствие в клеточных стенках 142.
 Бензойная кислота, этерификация целлюлозы 279.
 Бензопурпурин, цветная реакция на целлюлозу 165.
 Березовое дерево, содержание азота 145.
 — — содержание золы 147.

- — содержание лигнина 126, 128.
- — состав золы 149.
- Бертоллетова соль, обработка растительной ткани для выделения целлюлозы 161.
- Биозы ангидрид (биозан *Гесса-Фризе*). Образование из целлюлозы при ацетоллизе 254, 308, 332, 396, 559.
- свойства и строение 397, 560.
- Борная кислота, гидролиз целлюлозы 310.
- Бразилин, краситель из красного дерева 146.
- Бром, расщепление дерева 91, 100.
- Бромистоводородная кислота, гидролиз целлюлозы 310, 319.
- β-Бромметилфурфурол из целлюлозы 308, 324.
- Буковая кора, содержание азота 145.
- — содержание кутина 137.
- — состав золы 147.
- Буковое дерево, расщепление при помощи двуокиси хлора 102.
- — содержание азота 145.
- — содержание золы 147.
- — содержание кутина 137.
- — содержание лигнина 126, 127, 129.
- — состав золы 149.
- Бумага из древесных волокон 15.

В

- γ-Валеролактон из целлюлозы при термическом разложении 351.
- Ванилин из дерева 116.
- из остатков сульфитных щелоков 98, 99.
- Ванилиновая кислота, из солянокислого лигнина 98, 99.
- Васкулоза, препарат кутина из покровных тканей 136.
- Величина мицелл, различие у ацетилцеллюлоз различной вязкости 259.
- Винная кислота, гидролиз целлюлозы 310.
- — из целлюлозы при окислении 308.
- Вискозный раствор, влияние концентрации щелочи на вязкость 223, 224.
- — влияние предварительной обработки целлюлозы на вязкость 222.
- — изменение вязкости при созревании 220 и сл.
- — опыты диффузии 226.
- — осаждение при действии добавок 226.
- — процесс созревания 219.
- — разложение при электролизе 224.
- — растворение целлюлозы в сероуглероде и в щелочи 214 и сл.
- — ультрамикроскопическое исследование 225.
- — явление коагуляции 223, 224.
- Вискозный шелк, значение степени созревания раствора 220.
- — поглощение щелочи 482.
- — расщепление кишечным соком улиток 369.
- — рентгенограмма 227.
- — удельное вращение в швейцеровом растворе 203, 205, 227.
- Влажность воздуха, значение для определения степени набухания 451.
- хлопка 154.
- Внутренний канал (трубка), способ делать его видимым в хлопковых волокнах при помощи медноаммиачного раствора 16.
- Водородное брожение целлюлозы 361.
- Восковые вещества в препаратах клеточных стенок 24.
- — содержание метильных групп 122.

- Высокомолекулярные вещества, вопросы строения 9.
- Вязкость, данные о вязкости в швейцеровом растворе 200 и сл.

Г

- Галактан, к вопросу о самостоятельном нахождении в клеточной стенке 51.
- способы определения 72, 75.
- γ-Галактан, гидролиз до галактозы 39.
- нахождение в свекле 39.
- удельное вращение 39.
- ρ-Галактан, нахождение в растительных семенах 39.
- d-Галактоза, восстановительная способность 77.
- из вишневого клея 45.
- из пектиновых веществ 44, 45, 48 49.
- из семян бобовых 21.
- обнаружение 75.
- определение 75.
- свойства 73.
- dl-Галактоза, из смолы Чагуал и Нори 53.
- d-Галактуроновая кислота из пектиновых веществ 39, 42, 44, 45, 48 49.
- — обнаружение 88.
- — образование фурфурола 78.
- — определение 88.
- — строение 54.
- — удельное вращение и точка плавления 54.
- Гваякол из солянокислого лигнина 110.
- Гематеин, красящее начало синего сандала 146.
- Гемилцеллюлоза, обозначение по Э. Шульце 22.
- генетическая связь с целлюлозой 22, 519.
- Гемоглобин, к вопросу об его молекулярном весе 179.
- Гигроскопическая вата, исходный материал 230.
- — пропитка стеариновой кислотой 230.
- Гидразоны сахаристых веществ, регенерирование их 76.
- Гидрат окиси гуанидония, действие на целлюлозу 187.
- Гидрат окиси калия, набухание целлюлозы 455, 456, 484.
- Гидрат окиси лития, набухание целлюлозы 455, 456, 484.
- Гидрат окиси меди, образование из швейцерового раствора 209.
- Гидрат окиси натрия, набухание целлюлозы 455, 456.
- Гидрат окиси рубидия, действие на целлюлозу 485.
- Гидрат окиси тетраметиламмония, действие на целлюлозу 187.
- Гидрат окиси триметилсульфония, действие на целлюлозу 187.
- Гидрат окиси фенилтриметиламмония, действие на целлюлозу 187.
- Гидрат окиси цезия 186, 485.
- Гидратцеллюлоза, выделение из растворов нейтральных солей 230.
- историческое развитие понятия 289.
- образование и свойства 297.
- отличие и сходство с целлюлозой 183, 189, 196, 213.
- отличие от „гидроцеллюлозы“ 298.
- различие рентгенодиаграммы от естественных волокон 218.
- связь с естественными волокнами 183, 189, 196, 213.
- Гидролизное число препаратов целлюлозы 300.
- — определение 174.

- Гидролиз целлюлозы водными кислотами 556.
 Гидропектин 50.
 „Гидроцеллюлоза“, историческое развитие понятия 290.
 — кривые вращения в растворе швейцера реактива 205.
 — метилирование 286.
 — образование при действии концентрированной соляной кислоты 319.
 — определение 297.
 — получение и свойства 290.
 — появление фигур разъедания при образовании ее 293.
 — растворимость в щелочах 293 и сл.
 — этерификация лауриновой, пальмитиновой и стеариновой, кислотами 278.
- Гликоген, диспергирование его производных до глюкозана в ледяной уксусной кислоте 401.
 Гинье, образование „целлюлозы Гинье“ при обработке целлюлозы холодной серной кислотой 311.
 Гипохлорит кальция для отбеливания целлюлозы 163.
 Гликолевая кислота, этерификация целлюлозы 288.
 Гликолевый альдегид, вопросы строения 384, 385.
 Глинозем, составная часть золы клеточных стенок 146.
 Глицерин, двойные соединения с гидратами окисей щелочноземельных металлов 182.
 — кристаллическое соединение с медью и щелочью 193.
 — удаление нецеллюлозных веществ из клеточных мембран (Ван-Висселинг) 165.
 Глицеринат кальция, формула 182.
 Глюкоза, выход из целлюлозы 314, 315.
 — из лихенина 64.
 — из целлюлозы при помощи расщепляющих грибов 367.
 — образование из целлюлозы 308, 329.
 — образование левоглюкозана 354.
 — открытие 75, 77.
 — присутствие в гидроцеллюлозе 293, 297.
 — свойства 73.
 — строение 320.
- Глюкозамин из хитина при гидролизе кислотами 69, 70.
 — строение 70.
 — N-апетильное соединение 70.
- Глюкозиды, присутствие в клеточных стенках 142.
- Глюкуроновая кислота из материалов клеточных стенок после расщепления двуокисью хлора 51, 52.
 — — из щелочных экстрактов соломенной клетчатки 51, 52.
 — — к вопросу ее присутствия в оксидцеллюлозе 303.
 — к вопросу ее присутствия в пектинах 39, 42, 48, 55, 78.
 — — образование при окислении целлюлозы 556.
 — — открытие 88.
 — — строение 54.
 — — удельное вращение и точка плавления 55.
- Горькие вещества, присутствие в клеточных стенках 143.
- Госсипетин, отношение к пигментам хлопкового волокна 144.
- Граб, содержание азота 145.
 — содержание золы 147.
- Д
- Двойное лучепреломление, характеристика препаратов целлюлозы 175.
 Двуокись хлора, в ледяной уксусной кислоте, как средство для расщепления древесины 103.
 — — определение 160.
 — — определение лигнина 104.
 — — расщепление древесины 91, 101.
 — — расщепление древесины сравнительно с натронной или сульфитной варкой 102.
- Декстринацетаты, возникновение при ацетилизации целлюлозы 395.
 Декстрины, к вопросу об их присутствии в гидроцеллюлозе 296.
- Денитрация нитроцеллюлозы закисными солями железа 251.
 — спиртовым раствором сернистого аммония 251.
 — этилатом натрия 250.
- Дерматозомы 13.
- Денитрифицирующие целлюлозные бактерии 363.
- Джины, отделение волосков с семян хлопка 152.
- Джут, содержание золы 147.
 — содержание лигнина 126.
 — содержание метоксила 128.
 — содержание пектина 128.
- Дицетилцеллюлоза в слабо ацетилированной целлюлозе 265.
 — кристаллизация 266, 267.
- 1,6-Дибромглюкоза из целлюлозы 308, 325.
- Дигалактуроновые кислоты из пектиновых веществ 48, 49.
- Диоксималяновая кислота, образование из „оксицеллюлозы“ 306, 307, 345.
- Дисахарид из маннана А 58, 59.
 — из салеп-маннава 60, 61.
- Диффузия при набухании 468.
- Длинные волокна в хлопковых коробках, отличие от коротких (линтера и делинта) 152.
- Домовый грибок (*Merulius laciniatus*) действие на дерево 112.
 — — действие на целлюлозу 366.
- Древесина, выделение ванилина 116.
 — извлечение жиров и воска 140.
 — колебания в содержании смол и жиров 141.
 — обработка см. расщепление древесины.
 — осаживание 311.
 — отделение смолистых веществ от жиров и воска 140.
 — отсутствие веществ, образующих красители и *Aeschynomene aspera* 114, 117.
 — присутствие веществ, образующих красители 114, 116.
 — реакции с реагентами на кетогруппу 115.
 — рентгенодиаграммы древесины и целлюлозы 27.
 — содержание красителей в красящих сортах древесины 145.
 — содержание метоксильных групп 120, 121, 122, 126.
 — флороглюциновая реакция 82.
 — уменьшение содержания смол и жиров при хранении 141.
 — цветные реакции 114—117, 176.
- Древесная целлюлоза по Митчерлиху, баритовая стойкость 171.
 — — содержание α -целлюлозы 171.
 — — по Риттер-Кельнеру, баритовая стойкость 171.
 — — содержание α -целлюлозы 171.
- Древесные камеди (клей) определение 168.

- отделение 32, 92.
- содержание метильных групп 121.
- Дубильные вещества, присутствие в тканях клеточных стенок 142.
- Дубовая древесина, содержание азота 144.
- — содержание золы 147.
- — содержание лигнина 127, 129.
- — состав золы 149.

Е

- Египетский хлопок (мако), набухание в щелочи 456.
- поглощение щелочи 482.
- Едкое кали, набухание целлюлозы 475.
- Едкий натр, расщепление дерева и соломы 164.
- Ель, содержание азота 145.
- содержание золы 147.
- содержание кутина 137.
- содержание лигнина 126 и сл.
- состав золы 149.
- рентгенограмма 409.
- Еловая кора, содержание азота 145.
- — содержание золы 147.
- — содержание кутина 137.

Ж

- Железистосинеродистоводородная кислота, гидролиз целлюлозы 310.
- Железо, составная часть золы клеточных стенок 146.
- Жирные кислоты, образование их из целлюлозы при действии бактерий 364.
- Жировые и восковые вещества, удаление из хлопка 153.

З

- Закон действия масс, применение при взаимодействии целлюлозы с раствором Швейцера 198.
- — к вопросу о применимости для набухающих веществ 459.
- Зола стенок растительных клеток, зависимость состава от факторов роста 148.
- значение для клеточных стенок 146.

И

- Ива, содержание азота 145.
- Известь, составная часть золы клеточных стенок 146.
- Изолихенин 62.
- Изосахариновая кислота, образование из „оксицеллюлозы“ 306, 308, 345.
- Изоцеллобиоза, к вопросу ее нахождения в „гидроцеллюлозе“ 297.
- образование из целлюлозы 308, 329.
- свойства 335.
- Иммунизированное волокно 282.
- Индиго, крашение хлопка 513.
- отношение к растворителям 383.
- Инкрусты, обозначение для нецеллюлозных веществ клеточных стенок 24, 103, 104.
- Инулин, молекулярное диспергирование его производных в ледяной уксусной кислоте 401.
- рентгенограмма 446.
- Инфракрасная абсорбция целлюлозы и гидратцеллюлозы 191.
- Иодистоводородная кислота, гидролиз целлюлозы 310, 319.

- Иодное число, определение для характеристик технических целлюлоз 532—534.
- определение ксантогеновокислых групп в растворах вискозы 218, 532.
- Ионы, влияние на набухание целлюлозы 467.
- Искусственный шелк из вискозных растворов 227.
- — крашение 516.
- — набухание в щелочи 480.
- — определение крепости 443.
- — формы сечения волокна 438—440.
- — различие при помощи ветных реакций 177.

- Исландский мох, расщепление хлором или двуокисью хлора и сульфитом натрия 63.
- — содержание азота 145.
- — содержание золы 147.
- — содержание кутина 137.
- — содержание метоксила 178.

К

- Калий, содержание в золе клеточных стенок 146.
- Калийная целлюлоза 186.
- Кальций, формулы алкоголята и глицерината 182.
- в золе клеточной ткани 146.
- Камеди 41.
- Камедь из соломы, получение и очистка 32.
- Камедь патологическая 42.
- Каменный орех (*Phytelphas macrocarpa*), выделение целлюлозы 56.
- присутствие маннана А и маннана В 56, 57.
- распределение углеводов 57.
- Карбонизация, отделение хлопка из смешанных хлопчато-бумажно-шерстяных тканей 290, 316.
- Кардная лента—хлопок с чесальных машин как исходное вещество для изучения целлюлозы 155.
- Картофельная кожица, содержание азота 145.
- содержание золы 147.
- содержание кутина 137.
- Картофельный крахмал, молекулярное диспергирование его производных в ледяной уксусной кислоте 401.
- Каучук, кристаллические интерференции при растяжении 501.
- Клен, содержание лигнина 126, 128.
- Клеточная стенка, построение и химические связи 26, 90.
- — построение по слоям 90.
- — построение через инкрустацию 26.
- — развитие 12 и сл.
- — рост путем отложения (апозиция) и внедрения 18.
- — химические превращения во время роста 19.
- Клетчатка, кривая вращения в швейцеровом реактиве 203.
- определение происхождения по флуоресценции 177.
- определение происхождения по Швальбе 176.
- осаживание серной кислотой 311.
- содержание смол и жиров 141.
- Коллоидная вата—растворимые в эфире слабо нитрованные целлюлозы 243.
- Конго-красный, цветная реакция на целлюлозу 165.
- Конденсационное желативирование ацетилцеллюлозы, сиверезис 268.
- Кониферилловый спирт, отношение к лигнину 133.
- — строение 134.

- Кониферин, отграничение от лигнина хвойных деревьев 142.
 — присутствие в камбиальном соке хвойных деревьев 133.
 — строение 134.
- Конопля, содержание азота 145.
 — содержание жиров и воска 140.
 — содержание золы 147.
 — содержание кутина 137.
 — содержание лигнина 127, 129.
 — содержание метоксила 128.
- Конопляные волокна, параллельное расположение мицелл 425.
 — очесы, содержание лигнина 127, 129.
- Коррозия, см. Фигуры коррозии.
- Крапива (*Boehemeria nivea*), добывание из нее рами 157.
- Красители, присутствие в клеточных стенках 142.
- Красители с проявлением, механизм крашения хлопка 511.
- Красное дерево (*Caesalpinia brasiliensis*), выделка из него бразилина 146.
 — (*Mahagoni Swetonia*) 128.
- Красный бук, содержание азота 145.
- Крахмал, сравнение его клейстеризации с мерсеризацией целлюлозы 458.
- Кремневая кислота, механическое внедрение в клеточные стенки 146.
 — — как связующее вещество в клеточных стенках 142.
 — — составная часть золы клеточных стенок 146.
- Кремнефтористоводородная кислота, гидролиз целлюлозы 310.
- Ксантогенат целлюлозы, образование, распад, состав 215, 217, 542.
 — реакция с иодом 218.
- Ксантогеновая кислота 215.
- Ксилан, вопросы строения 30, 31, 519.
 — из буковой древесины 33.
 — из древесных камедей 29, 32.
 — к вопросу о самостоятельном существовании в клеточных стенках 51, 519.
 — как скелетное вещество 23.
 — способы определения 72.
 — удельное вращение в щелочи 30.
- Ксилоза, восстановительная способность 77.
 — диацетат 31.
 — дибензоат 31.
 — диметилат 31.
 — динитрат 31.
 — из d-глюкуроновой кислоты при действии гнилостных бактерий 54.
 — из дерева при гидролизе 21.
 — из древесных камедей 33, 34.
 — из ксилана 33, 34, 521.
 — из кукурузных початков 32.
 — из пектиновых препаратов 45, 49.
 — из рубленой пшеничной соломы 34.
 — образование фурфурола 32.
 — открытие 74, 75.
 — свойства 73.
 — строение 31.
- Ксилоновая кислота из ксилозы 76.
- Кубовые красители, механизм крашения хлопка 513.
- Кутикла в мертвых волокнах хлопковых семенных коробок 152.
 — выделение из хлопкового волокна при помощи медноаммиачного раствора 16.
 — значение для процессов крашения 506.
- Кутин, защита против увядания растений 138.
 — из верхних покровных тканей листьев яблони и агавы по Кейнгу 137.
 — присутствие в текстильных волокнах 138.
 — содержание в препаратах клеточных стенок 137.
- Кутоцеллюлоза 26.

Л

- Лауриновая кислота, этерификация целлюлозы 278.
- Левоглюкозан из лишайника 65.
 — из целлюлозы 308, 354.
 — свойства и производные 355.
 — строение 356.
- Левулиновая кислота из α -оксиметилфурфуrolа 324.
- Ледяная уксусная кислота, определение молекулярного веса производных целлюлозы 267 и сл., 285.
- Ледяные красители, крашение хлопка 511.
- Лен, изолирование волокна 155.
 — изучение кутина 139.
 — нецеллюлозные составные части льна, подвергнутого мочке 156.
 — полная отбелка 156.
 — потеря веса при полной отбелке 156.
 — расположение мицеллярных рядов 427.
 — содержание азота 145.
 — содержание жиров и воска 140.
 — содержание золы 147.
 — содержание кутина 137.
 — содержание лигнина 127, 129.
 — содержание метоксила 130.
 — содержание целлюлозы после мочки 156.
- Лигнин, аморфное строение 20.
 — вопросы строения 133, 528.
 — значение пектина для определения по содержанию метоксила 127, 128.
 — историческое развитие понятия 24.
 — методы определения 113 и сл., 532.
 — обозначение 89, 104.
 — обозначение по Шульце 24.
 — определение и отделение от других веществ мембраны 125.
 — определение по поглощению флороглюцина 123, 130.
 — определение по поглощению хлора 124, 132.
 — определение по содержанию метоксила 120, 126, 128, 130.
 — определение с двуокисью хлора 101.
 — определение с концентрированной соляной кислотой 119, 126.
 — определение с 72% серной кислотой 119.
 — отделение от целлюлозы 89 и сл., 106, 118.
 — открытие 113.
 — потеря способности осаждать клей при метилировании 96.
 — реакция с хлористоводородной кислотой 124, 131.
 — реакция с хлорным железом и красной кровяной солью 118.
 — содержание метильных групп в сравнении с содержанием метильных групп пектиновых веществ 121, 122.
 — содержание метоксила 93, 106, 120.
 — соединение с целлюлозой (пластинчатое расположение) 91.
 — термическое разложение 352.
 — трудность определения в клеточных стенках, содержащих дубильные вещества 142.
 — ультрафиолетовый спектр в сравнении со

- спектром конифериловых производных 134, 531.
- цветные реакции 114, 117, 118, 158.
 - (алкали) метилирование 94.
 - растворимость 108, 109.
 - состав (препарат *Хольмберг-Винель*) 94.
 - состав (препарат *Бекман-Лише* из соломы озимой ржи) 94, 108.
 - ультрафиолетовый спектр (препарат *Бекман-Лише*) 95, 134.
 - (двуокись хлора, отделение по *Шмидту*) 101.
 - мерулюс (*Merulius lacrimans*) получение 113.
 - спектр поглощения 134.
 - (реактив *Швейцера*), получение 107.
 - (серная кислота), получение 112.
 - получение в присутствии ледяной уксусной кислоты 112.
 - (соляная кислота) (*Вильштеттер-Цехмейстер*), получение 110.
 - (*Кюршнер*), получение 110.
 - состав 109, 110.
 - (сульфитные щелока) (*Классон*) метилирование 96.
 - к вопросу о фиксации сернистой кислоты 96.
 - присутствие фенольных групп 98.
 - состав 95, 96.
 - (*Хенниг-Шпитцер*), образование катехуподобных дубильных веществ 99.
 - (фенол) получение 92, 106.
 - состав 106, 527.
 - (фосфорная кислота) (*Грюсс*) образование формальдегида 110, 111, 528.
 - получение 110.
 - свойства и состав 110, 111.
 - (Урбан), ацетилирование 110.
 - восстановление иодистоводородной кислотой 110.
 - к вопросу о присутствии углеводов 110.
 - метилирование 109.
 - перегонка 109.
 - перегонка с серебряным порошком 110.
 - получение 111.
 - растворимость 108, 130.
 - сплавление с едким кали 110.
- Лигнин из сульфитных щелоков, см. лигнин.
- Лигнинхлорид из джута 100.
- Лигноцеллюлозы 26.
- Лимонная кислота, гидролиз целлюлозы 310.
- Линии смещения (разрывов) в нитях клетки *собаеа scandens* 14.
- Линолевая кислота, присутствие в кутине льна 139.
- Линоленовая кислота, присутствие в кутине льна 139.
- Литиевая целлюлоза, состав 186.
- Литий, гидрат окиси, действие на целлюлозу 186.
- Лихенин, вращение в медноаммиачном растворе 63, 64.
- вращение в 2-норм. растворе едкого натра 63.
 - гидролитическое расщепление 64.
 - как «резервная» целлюлоза 22, 65.
 - к вопросу о его однородности 63.
 - к вопросу о строении 65, 66.
 - метиловый эфир 63.
 - набухание 62.
 - нагревание в глицерине или нафталине 65.
 - нахождение 11, 61, 62.
 - получение 61, 62.
 - различие от целлюлозы 65.
 - расщепление вытяжкой овсяного солода 64.
 - рентгенограмма 65.
 - состав 63.
 - энзиматическое расщепление его и целлюлозы 65.
- Лихенинацетат, определение молекулярного веса в ледяной уксусной кислоте 402.
- получение 63, 64, 525.
- Лихотриоза из лихенина 64.
- Лубяные волокна, отличие от хлопка 175.
- Льняной пектин, получение 43.
- Льняные волокна, внешний вид 17.
- форма 17.
- Льняные очесы, отделение от льна после мочки при чесании 156.
- содержание лигнина 127, 129.
- ### М
- Магний, как составная часть зола клеточных стенок 146.
- Манс, содержание жиров и воска 140.
- содержание золы 147.
- Мако, набухание в щелочи, см. египетский хлопок.
- поглощение щелочи, см. египетский хлопок.
- Максимум набухания, определение при ограниченном набухании 437, 446.
- Мальтол, из целлюлозы при термическом разложении 351, 352.
- строение 352.
- Маннан из камеди дрожжей 61.
- препарат *Паттерсона* 59.
 - присутствие в древесине 61.
 - разделение маннана А и маниана Б 33, 59, 60.
 - способы определения 72.
- Маннан А, гидролиз 60.
- образование дисахарида 59.
 - определение молекулярного веса 58.
 - получение 59.
 - рентгенограмма 57.
 - триацетат 58.
- В, гидролиз 60.
- получение 59.
 - рентгенограмма 57.
 - хлор-цинк-иодная реакция 56.
- Маннан салепа, расщепление солодовым экстрактом 60.
- Маннаны, нахождение и строение различных маннанов 56, 57, 58, 59, 524, 525.
- распределение в тканях каменного ореха, 58.
- Маннит, вращение в медноаммиачном растворе 196.
- двойное соединение с гидратом окиси щелочноземельных металлов 182.
- Манноза, восстановительная способность 77.
- из исландского мха 61.
 - из каменного ореха 56.
 - из препаратов клетчатки 61.
 - из салепа при гидролизе 60.
 - из сульфитных щелоков 61.
 - открытие 75.
 - свойства 73.
 - строение 58.
 - фенилгидразон 58.
- Марганец, как составная часть золы клеточных стенок 146.
- Масляная кислота, этерификация целлюлозы 277.
- Махагани, древесина 128
- Медноаммиачный раствор (см. также реактив

- Швейцера*), повышение растворимости в нем целлюлозы при прибавлении щелочей 195.
 — — как растворитель целлюлозы 165, 192.
 Медное число, определение препаратов целлюлозы 171.
 — — определение растворимых в щелочи препаратов целлюлозы 171, 173.
 — — хлопка 154.
 Медноаммиачный шелк, кривая вращения в швейцеровом растворе 205, 300.
 — — расщепление кишечным соком улиток 369.
 — — рентгеноспектрограмма 410.
 — — сравнение его производных с проваодными хлопка 393.
 Мелен из солянокислого лигнина 110.
 Мелиссиновая кислота из хлопкового кутина 139.
 Мерсеризационные полосы 455.
 Мерсеризация, влияние натяжения 494, 495, 496.
 — вязкость растворимых в щелочи составных частей 223.
 — зависимость от температуры и клейстеризация крахмала 458, 487, 491.
 — изменение волокон при набухании 181, 483.
 — интерференции на рентгенодиаграммах мерсеризованных целлюлозных волокон 497.
 — необратимость рентгеновского спектра 496, 497.
 — образование растворимой в щелочи целлюлозы 169, 191.
 Метановое брожение целлюлозы 361.
 Метапектиновая кислота (*Фреми*) 46, 47.
 Метилглюкозид из целлюлозы 308.
 Метиленово-голубое число *Ристенпарта*, определение "оксицеллюлозы" 305.
 Метилмеркаптан, образование из древесины при сульфатном способе 164.
 Метиловый спирт в винном спирте 46.
 — — из дерева 52, 93, 121, 164.
 — — из лигнина при термическом разложении 352.
 — — из пектина 44, 46, 52.
 Метилпентозаны, к вопросу о присутствии в пектиновых веществах 37.
 — определение 86.
 — сомнительность самостоятельного существования в клеточных стенках 36.
 Метилпентозы из пектиновых препаратов 46.
 Метилфуран, из целлюлозы при термическом разложении 351.
 Метилфурфурол из метилпентоз 37, 78.
 — из целлюлозы при термическом разложении 351.
 — определение 86, 87.
 — продукты конденсации 79 и сл.
 — сомнительность определения 37, 78.
 — цветные реакции 81, 82.
 В-Метил-целлобиозид, кривая вращения в медноаммиачном растворе 389.
 Метилцеллюлоза, см. триметилцеллюлоза.
 Метильное число одревесневших мембран 122.
 Метил-этил-кетон из целлюлозы при термическом разложении 350.
 Мицелла, как молекула 435.
 — величина 259.
 — обозначение 402, 435.
 — определение в целлюлозных растворах 209.
 — расщепление на молекулы у ацетилцеллюлозы 259.
 Мицеллярная теория 402 и сл.
 — — значение для построения целлюлозных волокон 177 и сл.
 Мицеллярно-молекулярный вес, обозначение *Берля* и *Ланге* для величины мицелл целлюлозы 223.
 Молочная кислота, гидролиз целлюлозы 301, 310.
 Моноацетилцеллюлоза из триацетилцеллюлозы 266.
 — к вопросу о присутствии в слабоацетилированных целлюлозах 264.
 Монобензоилцеллюлоза, к вопросу о присутствии в слабо бензоилированных целлюлозах 280.
 Моносахариды, выделение 73.
 — ненадежность открытия и определения по образованию фурфурола 78.
 — определение по восстановительной способности 77.
 — открытие и определение 74 и сл.
 — получение из мицеллярных углеводов гидролизом 72.
 — разделение с помощью гидразонов 74.
 — разделение с помощью избирательного брожения 74.
 Моноклоруксусная кислота, взаимодействие с алкацицеллюлозой 288.
 Мочка льна 155.
 Мукоцеллюлозы 26.
 Муравьиная кислота из целлюлозы при окислении под давлением 347.
 — — из целлюлозы при термическом разложении 350.
 — — при гидролизе целлюлозы 310.
 — — этерификация целлюлозы 277.
 Мякоть свеклы 137.
 — — содержание азота 145.
 — — содержание золы 147.
Merulius lacrymans, действие отпрессованного сока на целлюлозу 366.
Merulius Polyporus (домовый грибок), действие на целлюлозу 366.
- ## Н
- Набухание, влияние ионов 461, 462.
 — выделение тепла 440.
 — гистерезис и границы обратимости 436.
 — изменение размеров волокон 438.
 — между- и внутримицеллярное 461, 467.
 — обозначение и смысл 434, 447, 457.
 — ограниченное и неограниченное 435.
 — пластичность 445.
 — уменьшение объема 442.
 — уменьшение свободной энергии 442.
 — уменьшение сцепления 442.
 — целлюлозы в концентрированных водных растворах ионизированных веществ 452 и сл.
 — целлюлозы и ее производных 434.
 Натрий, составная часть золы клеточных стенок 146.
 Натронная варка 91.
 — — целлюлоза, содержание α -целлюлозы 171.
 — — стойкость к бариту 171.
 Нафтеновые кислоты, этерификация целлюлозы 282.
 Нафторезорциновая реакция на уроновые кислоты 88.
 Нитрация (этерификация) целлюлозы 243, 543.
 Нитроцеллюлоза, вязкость и условия нитрования 245.
 — денитрация 250, 253, 546.
 — изменение мицелл 246.
 — инфракрасный спектр 503.

- к вопросу о химической идентичности продукта дегидратации с целлюлозой 250, 251.
- набухание волокна при образовании 236.
- определение азота 252.
- определение молекулярного веса 248.
- опыты диффузии, определение величины частиц 248, 249.
- получение из вискозного шелка 253.
- получение из лентера 252.
- получение из фильтровальной бумаги 252.
- получение при помощи азотной и серной кислот 234.
- разделение на фракции различной вязкости 245.
- растворимость 241, 242.
- растворимость, как процесс набухания 243.
- растворимость слабо-нитрованных целлюлоз с одинаковым содержанием азота 243.
- содержание азота и нитрующая смесь 234.
- стабилизация 242.
- угол вращения 241.
- удельный вес 242.
- уменьшение вязкости при старении раствора 246.
- целлюлозы с различным содержанием нитрогрупп, как химически однородные соединения 239.
- явления вязкости 245 и сл.

О

- Образование ксантогеновой кислоты, сравнение с реакцией между алкали-целлюлозой и сероуглеродом 215.
- Овсяная солома, содержание азота 145.
 - — содержание жиров и воска 140.
 - — содержание золы 147.
 - — состав золы 149.
- Одревесневшие волокна, распознавание при помощи реакции на лигнин 176.
- Одревеснение, теория 25.
 - химические процессы 19.
- Озимая рожь 140, 147.
 - пшеница 140.
- Окаймленные поры в сосновом дереве 12.
- Оксиацетон, вопросы строения 384, 385.
- Оксиметилфурфурол из галактозы 78.
 - из глюкозы 78.
 - из маннозы 78.
 - из солянокислого лигнина 110.
 - из фруктозы 78.
 - из целлюлозы 308, 320, 323 и сл.
 - из целлюлозы при термическом разложении 351, 352.
 - отделение от фурфурола 81.
 - продукты конденсации 79 и сл.
 - расщепление на муравьиную и левулиновую кислоту 324.
 - сомнительность открытия 78, 79.
 - цветные реакции 82.
- Оксипировиноградная кислота из нитроцеллюлозы при действии щелочи 250.
- „Оксицеллюлоза“ из целлюлозы при нитровании 240.
 - историческое развитие понятия 289, 306, 307.
 - получение и свойства 300 и сл.
 - очистка при помощи бикарбоната 304.
- Оксаметилацеллобиоза, гидролиз 333.
- Октазилцеллобиоза (гептазил- β -этилцеллобиозид), свойства 336.
- Олеиновая кислота из кунжуковых веществ 136.

- — присутствие в пектине льна 207.
- Олеокутиновая кислота 136.
- Ольха, содержание лигнина 126, 129.
- Определение пентозанов по *Тестони* в присутствии углеводов, дающих гексозы 87, 88.
 - — по *Толленсу* 84—86.
- Определение решетки из диаграммы волокна 430.
- Определение удельного вращения, характеристика препаратов 173.
 - целлюлозы в медноаммиачном растворе 175.
- Определение целлюлозного числа 173.
- Ореховая скорлупа, содержание метоксила 128.
- Ореховое дерево, состав золы 149.
- Орсиновая проба на фурфурол 83.
- Осина содержание лигнина 126, 129.
 - состав золы 149.
- Основные красители для хлопка, механизм крашения 510.
- Отбелка, значение для крашения хлопка 506.
 - клетчатки 163.
 - льна 156.
 - удаление красящих веществ мембраны 145.
- Очески, удаление 156.

П

- Пальмитиновая кислота из кутина льна 139.
 - — из хлопкового кутина 139.
 - — этерификация целлюлозы 278.
- Паранитроанилиновая красная, крашение хлопка 511.
- Пектин свеклы, получение 43.
- Пектиновое брожение льна 155.
- Пектиновые вещества, в мерсеризованных шелках 191.
 - — гидролиз 41, 42, 48, 49.
 - — изотропия 20.
 - — колебания удельного вращения 47.
 - — нерастворимая в спирте компонента 48.
 - — носители золы клеточной стенки 146.
 - — определение содержания метильных групп 121, 122.
 - — отличие от лигнина по содержанию метильных групп 121.
 - — присутствие 24, 25.
 - — растворимая в спирте компонента 48.
 - — содержание магния и кальция 48.
- Пектиновые кислоты, определение молекулярного веса 50.
 - — получение 42.
 - — присутствие в древесине и в волокнах 42.
 - — присутствие в мясистых фруктах и корнях 42.
 - — присутствие в средней пластинке клеточных стенок 42, 155.
 - — присутствие в средней пластинке льна 155.
 - — состав в строение 40 и сл., 521 и сл.
 - — способность набухания 48.
- Пектоцеллюлозы 26.
- Перманганатное число, определение „оксицеллюлозы“ 305.
- Перекись водорода, расщепление одревесневших мембран по *Лебин—Кенигу* 162.
- Периоды идентичности, определение по диаграмме волокон 430.
- Пермутит, сравнение с реакциями целлюлозы 232.
- Пирокатехия из лигнина сульфитных шелоков 98.
 - из солянокислого лигнина 108, 110.
 - из щелочного лигнина 95, 527.

- Пихта, содержание смол и жиров 141.
 Пихтовая древесина, содержание азота 144.
 — — содержание золы 147.
 — — содержание лигнина 127, 129.
 — — состав золы 149.
 Плавиковая кислота, гидролиз целлюлозы 310.
 Полимеризация 381, 565.
 Полиоксисоединения, комплексные соединения с гидратами окисей металлов 182.
 Пробка, выделение жировых и восковых веществ 141.
 — содержание азота 145.
 — содержание золы 147.
 — содержание метоксидов 128.
 Пробковый дуб, выделение церина и фриделина 141.
 — — отсутствие целлюлозы в пробковых тканях 141.
 Пропионовая кислота, этерификация целлюлозы 277.
 Простые эфиры целлюлозы 283, 554.
 — — меньшая сопротивляемость относительно растворителей по сравнению с целлюлозой 27.
 Протокатеховая кислота из лигнина сульфитных щелоков (*Хенниг—Фукс*) 98.
 — — из лигнина черных щелоков 94, 99.
 — — из солянокислого лигнина 108.
 Протопектин 50.
 Протравные красители, механизм крашения хлопка 512.
 Пропеллюлоза, из целлюлозы 308, 331.
 Пшеничные отруби, содержание азота 145.
 — содержание золы 147.
 — содержание кутина 137.
 Пшеничная солома, содержание азота 145.
 — — содержание золы 147.
 — — содержание кутина 137.
 — — состав золы 149.
 Пятибромистый фосфор, действие на ацетилцеллюлозу 325.
- Р.**
- Рами, катонизация 157.
 — кривая вращения в швейцеровом растворе 205.
 — набухание в азотной кислоте 454.
 — набухание щелочи 455.
 — параллельное расположение кристаллитов 157.
 — поглощение щелочи 482.
 — применение 157.
 — Rhea, содержание золы 147.
 — рентгенограммы волокон, набухших в растворе хлористого цинка 497.
 — рентгенограммы мерсеризованных волокон 497, 499, 500.
 — содержание жиров и воска 140.
 — содержание золы 147.
 Рами волокна, длина 13, 14.
 — — изолирование кристаллоподобных образований 14, 27.
 — — наружный вид 17.
 — — отрицательное собственное двойное лучепреломление после нитрования или ацетиляции 405.
 — — параллельное расположение мицелл 425, 427.
 — — положительное собственное двойное лучепреломление 405.
 — — продольные полосы 17.
 — — расщепление при частичном ацетилировании 263.
 — — рентгеноспектрограмма 407, 408, 415.
 — — рентгеноспектрограмма скрученного пучка 427.
 — — созревании нитроцеллюлозных растворов 247.
 — — форма 17.
 Рамноза, открытие 75.
 — присутствие в пектиновых веществах 46.
 — свойства 73.
 — строение 37.
 Раствор двуокиси хлора, получение 159.
 Раствор *Туле*, растворитель для целлюлозы 228.
 Раствор *Швейцера*, растворитель целлюлозы 192.
 — — увеличение растворимости целлюлозы при прибавлении щелочи 195, 211.
 Расщепление (разложение, обработка) древесины 91, 157.
 — — азотной кислотой 162.
 — — бертолетовой солью и азотной кислотой 161.
 — — бертолетовой солью и соляной кислотой 162.
 — — бромом 161.
 — — варка по Митчерлиху 163.
 — — варка по Риттер-Кельнеру 163.
 — — гипобромидом натрия 162.
 — — гипохлоритом натрия 162.
 — — горячими щелочами 163, 164.
 — — двуокисью хлора 101, 159, 160.
 — — перекисью водорода 162.
 — — раствором сульфита кальция 163.
 — — сульфитами щелочных металлов (сульфитный способ) 164.
 — — фенолом 105, 123.
 — — хлором 158.
 Расщепляющие грибки, действие на целлюлозу 366.
 Ржаная солома, содержание азота 145.
 — состав золы 149.
 Ржанные отруби, содержание азота 145.
 — — содержание золы 147.
 — — содержание кутина 137.
 Реактив *Швейцера*, вязкость 200 и сл.
 — — коэффициент диффузии 209.
 — — независимость удельного вращения от вязкости 200.
 — — получение 209.
 — — растворение целлюлозы 192.
 — — связывание меди 193 и сл.
 — — удельное вращение 195.
 — — удельное вращение при добавлении щелочи 195.
 — — уравнивания реакции 199.
 — — чувствительность к кислороду воздуха 211.
 Резервная целлюлоза, неопределенность понятия 22, 66.
 — — по *Шульце* 22.
 Резервные (запасные) вещества, в качестве компонент клеточных стенок 22.
 Рентгенастеризм 501.
 Рентгеновский метод, значение для характеристики целлюлозных препаратов 174, 425 и сл.
 Рентгенограммы волокон, определение решетки 430.
 — Рентгеноспектрографическое число набухания 483.
 — — изменение в зависимости от температуры 487.
 Рентгеноспектрография, техника съемки целлюлозных препаратов 418 и сл.

Роданистый кальций, растворитель для целлюлозы 228.
 Рост клеточной стенки 17, 18.
 Рубидий, гидрат окиси, действие на целлюлозу 186, 485.

С

Сандал синий (*Haematoxylon campechianum*), образование гематина 146.
 Сахарная кислота из глюкозы 76.
 — — образование из целлюлозы при действии азотной кислоты 306, 308.
 — — образование из целлюлозы при окислении 345.
 Свекловичный пектин, получение 43.
 Свеклы ткань 137.
 — — содержание азота 145.
 — — содержание золы 147.
 Сено, содержание азота 145.
 — — содержание золы 147.
 — — содержание кутина 137.
 Серебряное число, определение оксицеллюлозы 305.
 Серная кислота, гидролиз целлюлозы 309, 310.
 Сернистый натрий, при расщеплении дерева по сульфатному методу 164.
 Сернокислые эфиры целлюлозы 281, 552.
 Сероводород из растворов вискозы 219.
 Си-айланд, лучший сорт хлопка 152.
 Синерезис растворов ацетицеллюлозы 268.
 Скелетная целлюлоза 22, 23.
 Скелетные вещества клеточной мембраны 22, 23, 103, 104.
 Склеивающие вещества, — нецеллюлозные вещества клеточной стенки как склеивающие вещества 142.
 Слизевая кислота, образование из галактозы 44, 53, 76.
 — — свойства 76.
 — — строение 53.
 Слизи 40, 41.
 Сложные эфиры целлюлозы, меньшая сопротивляемость относительно растворителей по сравнению с целлюлозой 27.
 смолы (см. также жиры и воска) из препаратов клеточных стенок в присутствии ализаринового масла 138.
 — из препаратов клеточных стенок при помощи органических растворителей 138.
 — из препаратов клеточных стенок при помощи теплого 1%-го раствора едкого натра 138.
 — определение и отделение 136 и сл., 166.
 — смесь смол, жировых и восковых веществ и растительных клеточных мембранах 134.
 — содержание метильных групп 122.
 Смоляные кислоты дерева, их отделение от жирных кислот 140.
 Солома, расщепление горячими щелочами 164.
 — содержание воска и жиров 140.
 Солома озимой пшеницы, содержание жиров и воска 140.
 Солома озимой ржи, содержание жиров и воска 140.
 — — содержание золы 148.
 Солома ярового ячменя, содержание жиров и воска 140.
 — — содержание золы 148.
 Соляная кислота, гидролиз целлюлозы 309, 316.
 Солянокислый лигнин, см. лигнин.
 Сосновая древесина, содержание золы 147.
 — — содержание лигнина 126, 128.
 — — содержание смолы и жира 141.

— — состав золы 149.
 Составные части золы, гигроскопическое действие в волокнах 142.
 — — — их значение для клеточных стенок 146.
 — — — присутствие в клеточных тканях 142.
 Спирт из мхов 62.
 Спирты, образование двойных соединений с гидратами окисей металлов 181.
 Средняя пластинка *Mittellamelle*, удаление из льна брожением при мочении льна 155.
 Стабилизация нитроцеллюлозы 242.
 Стандартная целлюлоза, методы исследования 165 и сл.
 — — получение из хлопка 150, 151.
 Стеариновая кислота, из хлопкового кутина 139.
 — — из кутина льна 139.
 — — этерификация целлюлозы 278.
 Стеарокутиновая кислота из кутина листьев агавы 136.
 Степень набухания, зависимость упругости водяного пара 441.
 — — зависимость электропроводности 445.
 — — модуль эластичности 442.
 — — определение 437.
 Строение целлюлозы 370 и сл., 560 и сл.
 Стружки каменного ореха, образование трисахаридов 59.
 — — ферментативное расщепление 59.
 Субстантивные красители для хлопка, механизм крашения 508.
 Сульфатный способ расщепления дерева 164.
 Сульфиды, образование в растворах вискозы 219.
 Сульфитная варка целлюлозы 91, 98.
 Сульфитный раствор кальция для расщепления дерева по *Митчерлиху* 163.
 Сульфитный способ расщепления дерева 162, 163.
 Сульфокислоты, этерификация целлюлозы 282.
 Сульфоуксусная кислота, этерификация целлюлозы 328.
 Суровсе (сырое) волокно, получение по способу *Вандера* 125, 162.
 — — получение по способу *Кенига* 125.
 Сферокристаллы, образование в содержащих целлюлозу срезах ткани *Джилльсон* 165.

Т

Теплота набухания целлюлозы в щелочах 490.
 Теория инкрустаций, защитники теории 25.
 — связь лигнина в клеточной стенке 19.
 Термофильные целлюлозные бактерии 363.
 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза из октаметилцеллобиозы 334.
 Трахеиды, продольный разрез 14.
 Трегалоза, кривая удельного вращения в медно-аммиачном растворе 390.
 Триацетиллихенин, определение молекулярного веса 66.
 — — получение 63.
 Триацетицеллюлоза из медноаммиачного шелка 398.
 — ненормальное поведение при растворении в ледяной уксусной кислоте 267, 268.
 — определение молекулярного веса 268—270, 396.
 — — отношение к растворителям 264, 267.
 — — получение из целлита 266.
 — рентгенограмма 418.
 — рецепты получения 271.
 — свойства 258.
 — способность к кристаллизации 268.

- способы получения 254 и сл.
 - удельное вращение различных препаратов 259.
 - Триацетилцеллюлоза А, получение 273.
 - Трибензоилцеллюлоза, получение и удельное вращение 280.
 - Тригексозан, образование из целлюлозы 308, 341.
 - строение и свойства 342, 343.
 - 2, 3, 4-Триметилглюкоза из триметиллевоглюкозана 356.
 - 2, 3, 6-Триметилглюкоза, выяснение строения 333, 334.
 - из метиллихенина 65.
 - из октаметилцеллобиозы 334.
 - из триметилцеллюлозы 288.
 - 2, 3, 6-Триметилглюкозан $\langle 1,4 \rangle \langle 1,5 \rangle$, получение 400.
 - Триметилцеллюлоза, гидролиз 287.
 - из медноаммиачного шелка 393
 - определение молекулярного веса 285.
 - получение и свойства 284 и сл.
 - рентгенограмма 418, 569.
 - Триметилцеллюлоза А, получение 295.
 - Тринитроцеллюлоза, к вопросу о получении полностью нитрованных целлюлоз, 240 и сл.
 - ср. нитроцеллюлоза.
 - Триолеин, растворитель для жирно-кислых эфиров целлюлозы 278.
 - Трисахарид, из лихенина (лихотриоза) 64.
 - из стружек каменного ореха 59.
 - Тритиокарбонат натрия, образование из растворов вискозы 218.
 - образование сероуглерода при действии минеральных кислот 219.
 - Трифенилхлорметан, действие на целлюлозу 288.
 - Трихлорпирогаллол, из солянокислого лигнина (джуг) 101.
 - Трициннамат целлюлозы 553.
 - Триэтилглюкоза, из триэтилцеллюлозы 288.
 - Триэтилцеллюлоза из медноаммиачного шелка 393.
 - получение и свойства 287, 288.
 - Тростниковый сахар, кривая вращения в медноаммиачном растворе 197
- У
- Углеводы, мицеллярно растворяющиеся, определение 28.
 - сопутствующие, определение 23.
 - Уксусная кислота из пектиновых веществ 44, 47, 49.
 - из хитина 69.
 - — из целлюлозы при окислении под давлением 347.
 - — из целлюлозы при термическом разложении 350.
 - — при гидролизе целлюлозы 310.
 - — этерификация целлюлозы 253 и сл.
 - Уксуснокислые эфиры целлюлозы 253, 547.
 - Ультрафильтрация растворов нитроцеллюлозы 245.
 - Ундециленовая кислота, этерификация гидроцеллюлозы 279.
 - Упругость водяного пара набухшей целлюлозы 441.
 - Уроновые кислоты, определение 72.
- Ф
- Феноловая кислота из пробковой муки 142.
 - к вопросу ее присутствия в кутикулярных веществах хлопка 139.
 - Феноловый лигнин, см. лигнин.
 - Фенолы из целлюлозы при термическом разложении 351.
 - — поглощение целлюлозой 123.
 - Фибриллы, построение клеточной стенки 12.
 - Фигуры коррозии целлюлозных волокон, наблюдаемые при действии грибов и бактерий 13.
 - Фильтровальная бумага как неподходящий исходный материал для точного изучения целлюлозы 154.
 - Фитостерин из древесины 140.
 - из кутина льна 139.
 - из хлопкового кутина 139.
 - Флороглюцин, поглощение клеточной стенкой 130.
 - Флороглюциндиметилловый эфир, поглощение клеточной стенкой 124.
 - Флороглюциновая проба на фурфурол 82.
 - Флюоресценция препаратов клеточных стенок при действии ультрафиолетовых лучей 177.
 - Формилцеллюлоза, получение и свойства 277.
 - Формнаты целлюлозы 552.
 - Фосфористая кислота, гидролиз целлюлозы 310.
 - Фосфорная кислота, гидролиз целлюлозы 310.
 - — составная часть золы клеточных стенок 146.
 - Фриделин из пробковой ткани пробкового дуба 141.
 - Фруктоза, из пектиновых препаратов 45.
 - определение 77.
 - свойства 73.
 - Фталевая кислота, этерификация целлюлозы 282.
 - Фукоза из морских водорослей и траганта 37.
 - присутствие в пектиновых веществах 46.
 - свойства 73.
 - строение 37.
 - Фумаровая кислота из целлюлозы при окислении под давлением 347.
 - Фурфурол из галактуроновой кислоты 54.
 - из ксилана 32.
 - из ксилозы и арабинозы 78.
 - из целлюлозы при термическом разложении 351, 352.
 - определение 72, 84, 85, 87.
 - продукты конденсации 79—81.
 - цветные реакции 82, 114.
- Х
- Хитин, вопросы строения 70, 71, 526.
 - вращательная способность в концентрированной соляной кислоте 68.
 - гидролиз 69, 525.
 - как скелетное вещество в грибных мембранах 67.
 - нахождение 11, 67,
 - нахождение в качестве животного скелетного вещества 67.
 - обратное образование из хитозана при ацетилировании 69.
 - отношение к иоду с иодистым калием 67.
 - перегонка с цинковой пылью 70.
 - получение из каменных грибов 68.
 - получение из панцирей крабов и раков 68.
 - растворимость 68.
 - реакция с хлор-цинк-иодом 67.
 - рентгенограммы 68.
 - состав 68.
 - сохранение формы при получении из панцирей 68.
 - Хитиназа, гидролиз хитина 525.
 - Хитобиоза 526.
 - Хитоза, присутствие в целлюлозе 376.

- Хитозан, образование при гидролизе 69.
— состав 69.
- Хитопиррод, образование из хитина при перегонке с цинковой пылью 70.
- Хлопок, действие серной кислоты различной концентрации 312.
— изолирование азотосодержащих примесей 143.
— кривые вращательной способности волокон различного происхождения в растворе швейцера реактива 203, 205.
— кривые вращательной способности естественного и мерсеризованного волокна в растворе швейцера реактива 191, 205.
— кутикула, ее состав 139.
— мерсеризация 472.
— „мертвые“ волокна 152.
— методы исследования 166.
— набухание в щелочах 456, 475.
— определение азота (*Кьельдаля-Гуннинг*) 166.
— определение гидролизного числа 174.
— определение зольности 166.
— определение медного числа 174.
— определение пентозанов 167.
— определение целлюлозного числа 173.
— отбелка 153.
— поглощение щелочи 481.
— получение и очистка сырого хлопка 153, 271.
— различие волокон рами при помощи фигур вытравления 176.
— различие длинных волокон, линтера и делитта 152.
— расщепление кишечным соком улиток 558, 559.
— рентгеноспектрограммы 427.
— содержание азота 144.
— содержание влажности 154.
— содержание жиров 154.
— содержание жиров и воска 140.
— содержание зольности 147, 154, 174.
— содержание α -целлюлозы 171, 174.
— состав зольности 148.
— стойкость к баритовой воде 171.
— теория крашения 507 и сл.
— удаление жировых и восковых веществ 153.
— форма семенных коробочек 152.
- Хлопковые волокна, внутренний канал 16.
— длина штапеля 15.
— кутикула 16.
— поперечная полосатость при действии реактива *Швейцера* 14.
— продольный и поперечный разрез 15, 16.
— спиральное расположение мицеллы 425.
— форма молодых волосков 16.
- Хлопчатник *Gossypium barbadense*, отсутствие коротковолокнистого хлопка 152.
- Хлор, расщепление древесины 91, 99 и сл., 158.
- Хлористый водород, поглощение волокнами 131.
- Хлорное число, определение лигнина в одревесневших мембранах 124, 132.
- Хлористый цинк, растворитель целлюлозы 228.
- Хлористый цинк и соляная кислота, растворитель для целлюлозы 165, 231.
- β -Хлорметилфурфурол из целлюлозы 308, 324.
- Хлорцианид, реактив на целлюлозу 164.
- кристаллизация 266.
— определение молекулярного веса 270.
— слабо-ацетилованная целлюлоза (ср. также ацетилцеллюлоза) 264.
- Целлобноза, выход 329, 330, 331, 559.
— из биозана (*Гесс-Фризе*) 397, 398.
* — из лихенина 64.
— из целлюлозы 308.
— из целлюлозы при действии бактерий 367.
— к вопросу о предсуществовании в целлюлозе 326.
— образование при ацетоллизе 329.
— свойства и производные 332.
- Целлобиозы ангидрид (*Беркманн-Кнее*), из целлюлозы, 343.
— свойства 344.
- Целлоглюкозан из целлюлозы 308, 341.
— свойства 61, 343.
- Целлоза, см. целлобиоза.
- Целлозан, обозначение для основного вещества целлюлозы 381.
- Целлотриоза из целлюлозы 308.
- Целлюксоза 381.
- Целлюлоза, алкилирование 283.
— анизотропия 13, 402.
— ацелирование ацетилхлоридом 256.
— ацелирование с сохранением волокнистой структуры 255, 271.
— ацелирование уксусным ангидридом с катализаторами 254.
— влияние предварительной обработки на способность к набуханию 449 и сл.
— вопросы строения 30.
— выделение тепла при набухании в щелочах 489.
— выполнение нитрации 252.
— гидратация в растворах нейтральных солей 229, 230.
— *Гинье* 311.
— действие сильных щелочей 189.
— действие соляной кислоты различной концентрации 316.
— зависимость вязкости в швейцеровом растворе от предварительной обработки и происхождения 245.
— зависимость набухания от концентрации раствора электролита 453, 458—460.
— значение для снабжения почвы азотом 363.
— идентификация и определение по удельному вращению в швейцеровом растворе 169, 205.
— из ацетилцеллюлозы после молекулярного диспергирования 394.
— изменение величины частиц в растворе с увеличением концентрации 247, 271.
— изменение при алкилировании и этерификации 232.
— изменение реакционной способности после осаждения из швейцерова раствора 214.
— изменение среза при набухании 473.
— инфракрасный спектр 503.
— испытание на чистоту 215, 216.
— историческое развитие понятия 20 и сл.
— к вопросу об идентичности природной и осажденной целлюлозы 392.
— к вопросу о химическом различии целлюлозы и мерсеризованной целлюлозы 495, 496, 502.
— кривые вращения в швейцеровом растворе 391.

Ц

Цезий, гидрат окиси, действие на целлюлозу 186, 485.

Целлит, вторичное растворение в смесях со спиртом 266.

- кривые вращения целлюлоз различного происхождения и предварительной обработки в швейцеровом растворе 204.
- кристаллизация в стекле по *Джилльсону* 406.
- молекулярная реакция в швейцеровом растворе 201, 459
- набухание в воде 434, 437.
- набухание в водных растворах ионизирующихся веществ 452 и сл.
- набухание в едких щелочах 471 и сл.
- набухание в растворе хлористого цинка 228.
- набухание и растворение в растворах нейтральных солей 228.
- набухание перед этерификацией 232.
- нагревание под давлением с водой 357.
- нахождение 9, 10, 11, 57, 141.
- нитрация 243, 543.
- образование углекислоты и окиси углерода 350.
- образование эфиров 231 и сл.
- однородность 150.
- окисление 301, 344.
- окисление под давлением 347.
- определение 151.
- определение в дереве при помощи фенола и соляной кислоты 105.
- определение величины молекул 387.
- определение влажности 166.
- определение гидролизного числа 174.
- определение молекулярного веса в швейцеровом растворе 195, 263.
- определение по двойному лучепреломлению 165.
- определение по сферокристаллам (*Джилльсон*) 165.
- определение молекулярного веса на основании рентгенограмм 410, 413.
- определение при помощи реактивов, разрушающих лигнин 120.
- определение при помощи хлор-цинк-иода 165.
- определение (вычисленные) решетки по диаграмме волокна 411.
- определение (вычисление) решетки по диаграмме мерсеризованного волокна 412.
- определение серной кислотой и иодом 246.
- определение содержания воды в набухших волокнах 437.
- определение стойкости к бариту 171.
- осаждение из швейцерова раствора 212.
- осахаривание концентрированной соляной кислотой 106.
- осахаривание 72% серной кислотой 112.
- освещение темного поля 13.
- отделение бертоллетовой солью и азотной кислотой по *Шульце* 161.
- отделение бертоллетовой солью и соляной кислотой по *Гофмейстеру* 162.
- отделение бромом по *Гуго-Мюллеру* 161.
- отделение двуокисью хлора по *Шмидту* 159.
- отделение 10% азотной кислотой по *Кроссу* и *Бивену* 162.
- отделение в виде кристаллоподобных образований из волокна рами 263.
- отделение из сурового волокна азотной кислотой по *Толленсу* и *Дмоховскому* 162.
- отделение нагреванием с глицерином 165.
- отделение хлором по *Кроссу* и *Бивену* 158.
- открытие при помощи беззидиновых красителей 165.
- охарактеризование рентгеновским методом, двойным лучепреломлением и удельным вращением в медноаммиачном растворе 175.
- оценка величины мицелл 420 и сл.
- пермутондные реакции мицелл 467.
- повышение реакционной способности при нагревании 348 и сл.
- поглощение воды при набухании в щелочах 486.
- поглощение щелочи при набухании 480.
- полное набухание в щелочи 485.
- получение чистой целлюлозы 151.
- поляриметрическое исследование 195, 5 3.
- потеря волокнистой структуры при размалывании (мертво-размолотая целлюлоза) 450.
- примерная величина мицеллы 420.
- промежуточные продукты при гидролизе 309.
- различие происхождения 175, 176
- размалывание в сухом виде 450.
- расположение мицелл в волокнах 425 и сл., 448.
- растворение в кислотах и нейтральных солях 230.
- растворение в медноаммиачном растворе, 165, 1-2, 537.
- растворение в 2-н. едком натре после осаждения в швейцеровом реактиве 213.
- растворение в сероуглероде и щелочи 213.
- растворение в хлористом цинке и соляной кислоте 165.
- растворение в щелочи 488.
- расщепление безводными галоидоводородными кислотами 324, 558.
- расщепление (гидролиз) водными кислотами 308 и сл., 556.
- расщепление кишечным соком улиток 366.
- расщепление микроорганизмами и сбраживание 359 365.
- расщепление энзимами 365.
- рентгенограмма набухших волокон 446, 447.
- рентгенограмма соединения *Кнехта* 454.
- рентгенограмма при различном положении мицеллярных рядов 427 и сл.
- сернокислые эфиры 281.
- сжижение 359.
- смешанные эфиры азотной и серной кислоты 242, 282.
- смешанные эфиры уксусной и бензойной кислоты 282, 283.
- смешанные эфиры уксусной и серной кислоты 282.
- смешанные эфиры уксусной и азотной кислоты 282.
- соединения с медью и щелочью 193, 194, 212, 213.
- сохранение волокнистой структуры после отделения из древесины 26, 27.
- способ определения по *Шульце* 24, 104.
- способ определения хлором по *Кроссу* и *Бивену* 101.
- способы определения 168.
- способы технического получения 24.
- способность образовывать соли с гидратами окисей металлов 181, 183 и сл., 187, 188.
- сравнение вязкости с вязкостью производных 247.

- сравнение реакций с реакциями пермутитов 232.
- строение 370 и сл., 560 и сл.
- сухая перегонка при уменьшенном давлении 353.
- сушка 166.
- сферокристаллы 10.
- температура разложения 349.
- теплоемкость удельная 347
- теплота сгорания 347.
- термическое разложение 347 и сл.
- увеличение решетки при набухании 457.
- удельное вращение в швейцеровом реактиве 192, 193, 195 и сл.
- хлорцианодная реакция 10.
- энзиматическое расщепление по сравнению с лишенином 64.
- этерификация азотной кислотой 233.
- этерификация ароматическими сульфокислотами 282.
- этерификация бензойной кислотой 279.
- этерификация в присутствии хлоруксусной кислоты 256.
- этерификация высшими жирными кислотами 278.
- этерификация нафтеновыми кислотами 282.
- этерификация уксусной кислотой 253.
- этерификация фталевой кислотой 282.
- этерификация хлорэтилхлоридом 289
- этерификация щавелевой кислотой 282.
- эфиры 233 и сл.
- α-Целлюлоза, определение 169.
- Целлюлоза А, вязкость в швейцеровом реактиве 223.
 - — идентичность с растворимыми в щелочах составными частями природных волокон, возникшими при мерсеризации 169.
 - — название для целлюлозы, растворимой в щелочах 169, 216, 222.
 - — отношение к „гидроцеллюлозе“ 259.
 - — отношение к „оксицеллюлозе“ 260.
 - — присутствие в „оксицеллюлозе“ 304
 - — расщепление кишечным соком улиток 368
 - углекислые эфиры 288.
- Целлюлоза Гинье, образование под действием концентрированной серной кислоты 311.
- Целлюлозные волокна, зависимость крепости от расположения микселл 429.
 - — зависимость крашения от внутренней структуры 508.
 - — замерзание 450.
 - — необратимость набухания в щелочах 491 и сл.
 - — образование слизей при размалывании 449.
 - — поглощение красителей после мерсеризации 494.
 - — растяжимость после набухания в щелочах 491.
 - — увеличение гигроскопичности после мерсеризации 493.
 - — укорочение при набухании в щелочах 477.
- Целлюлозные угли, состав 357.
- Целлюлозо-декстрин, кривые вращения в швейцеровом реактиве 205.
- Церилловый спирт из льняного кутина 139.
- Церин из пробковых тканей пробкового дуба 141.
- Церотиновая кислота из льняного кутина 139.
 - — из хлопкового кутина 139.

Ч

- Черное дерево (*Diosporus ebenum*) краситель в мембране 146.
- Черные шелока, исследование 92.
 - — образование при расщеплении дерева 164.
 - — регенерация (восстановление) до сернистого натрия 164.

Ш

- Швейцера реактив, см. реактив *Швейцера*.
- Шелк *Тиле*, из швейцерового реактива по способу приденния с вытяжкой 193.

Щ

- Щавелевая кислота, в варочных шелоках при расщеплении дерева азотной кислотой 105.
 - — гидролиз целлюлозы 310, 320.
 - — из нитроцеллюлозы при действии щелочи 250.
 - — из целлюлозы при окислении под давлением 347.
 - — этерификация целлюлозы 282, 553.
- Щелочноземельные основания, взаимодействие с целлюлозой 188.
- Щелочной лигнин, ср. лигнин.

Э

- Эквивалентности проба на целлюлозу при взаимодействии с медноаммиачной жидкостью 196, 197.
- Элементарный параллелепипед целлюлозы, вычисление из рентгенограммы волокна 433, 567.
- Эритрит, двойное соединение с гидратом окиси бария 182.
- Эспарто-солома, содержание золы 147.
- Этиленоксид, полимеризация до диэтиленоксида (диоксана) 382, 398.
- Эйгенол из лигнина 99, 110.
- Эфиры целлюлозы 233 и сл., 593 и сл.

Я

- Яблочная кожица, содержание азота 145.
 - — содержание золы 147.
 - — содержание кутина 137.
- Явления созревания растворов производных целлюлозы 179.
- Ясень, содержание азота 145.
 - содержание золы 147.
 - состав золы 149
- Ячменная солома, содержание азота 145.
 - — содержание жиров 140.
 - — содержание золы 147.
 - — состав золы 148.
- Ячменные отруби, содержание азота 145.
 - — содержание золы 147.
 - — содержание кутина 137.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие к русскому изданию	3
Предисловие автора	3
Сокращения в ссылках на литературу	5
Вместо введения	7
А. Нахождение целлюлозы	9
Б. Морфология и развитие клеточной стенки	11
1. Древесные волокна	15
2. Хлопковые волокна	15
3. Волокна льна и рами	17
В. Спутники целлюлозы	20
I. Историческое развитие и классификация	20
1. Определение целлюлозы	21
2. Определение лигнина	24
3. Соединение целлюлозы и лигнина в клеточных стенках и различные гипотезы по этому вопросу	25
II. Сопутствующие углеводы и близкие к углеводам вещества	28
1. Ксилан	29
Нахождение, получение, свойства 29. Расщепление и вопросы строения 30. Методика 32.	
2. Арабаны	34
Нахождение, получение и свойства 34. Расщепление и вопросы строения 36. Методика 36.	
3. Метилпентозаны	36
4. Галактаны	38
γ-Галактан 39.	
5. Пектиновые вещества	39
Исторический обзор 40. Нахождение, получение и свойства 42. Гидролитическое расщепление 44. Вопросы строения 47.	
6. Маннаны	55
а) Маннаны каменного ореха (маннан А и маннан В). Нахождение, получение и свойства 56. Расщепление и вопросы строения 57. Методы 59.	
б) Маннан из салага	60
в) Маннаны другого происхождения	61
7. Лихенин	61
Нахождение, получение и свойства 61. Расщепление 64. Вопросы строения 65.	
8. Хитин	67
Нахождение, получение и свойства 67. Расщепление 69. Вопросы строения 70.	
9. Аналитическое определение сопутствующих углеводов	72
а) Препаративное получение моносахаридов и их производных	73
Раздельное определение моноз, получаемых при гидролизе в виде гидразонов и озазонов 74. Разделение и определение моноз при помощи окисления до соответствующих сахарных кислот 76.	
б) Косвенные определения моноз, получающихся при гидролизе	77
Определение по величине восстановительной способности 77. Определение моноз, получающихся при гидролизе при помощи превращения их в фурфурол 78. Качественное определение фурфуrolа 79. Продукты конденсации и цветные реакции фурфуrolа, метилфурфуrolа и ω-оксиметилфурфуrolа, 79. Методы количественного определения фурфуrolов 83. Метод определения по Толленсу 84. Определение метилпентоз и метилпентозанов 86. Другие способы определения фурфуrolа 87. Определение глюкуроновой и галактуриновой кислот 88.	
II. Лигнин	89
1. Определение	89
2. Методы выделения лигнина	90
а) Отделение лигнина путем растворения	91
Щелочная экстракция древесины 92. Щелочная экстракция соломы 94. Экстракция кислыми сульфитами 95. Отделение лигнина действием реагентов, которые по всей вероятности значительно изменяют его 99. Отделение лигнина действием хлора и сульфита натрия 99. Отделение лигнина действием двуокиси хлора и сульфита натрия (ледяной уксусной кислоты, спирта) 101. Определение лигнина действием азотной кислоты 104. Отделение лигнина действием фенола 105.	
б) Отделение лигнина путем растворения целлюлозы	106
Отделение лигнина действием концентрированной HCl 106. Выделение лигнина действием разбавленной соляной кислоты (по Грюсу) 111. Отделение лигнина действием других кислот и смесей кислот 111. Выделение лигнина биологическим путем 112.	

	Стр.
г) Значение поляриметрического изучения целлюлозы в швейцеровом растворе для исследования ее превращений	204
д) Является ли процесс растворения целлюлозы в медноаммиачной жидкости процессом адсорбции	204
е) Общие данные о вязкости швейцеровых растворов	206
ж) Методика	209
з) Осаждение целлюлозы	212
4. Растворение целлюлозы при действии щелочи и сероуглерода	214
а) Химические исследования	215
б) Коллоидно-химические исследования	220
Явления вязкости 220. Явления осаждения 224. Ультра-микроскопические исследования 225. Продукты, получаемые при осаждении вязкозных растворов 226.	
5. Растворение целлюлозы в водных растворах нейтральных солей	227
а) При очень высоких концентрациях солей	227
б) При очень низких концентрациях солей	230
III. Продукты замещения целлюлозы	231
1. Азотнокислые эфиры целлюлозы	233
а) Метод получения	233
С азотной кислотой без вспомогательных кислот 233. С азотной кислотой в присутствии серной кислоты 234. Оптическое определение степени нитрации 238.	
б) Продукты этерификации	239
Тринитроцеллюлоза 240. Низконитрованная целлюлоза 243.	
в) Растворы нитроцеллюлозы	244
Вязкость 245. Осмотические явления 247.	
г) Денитрация целлюлозы	250
д) Методика работы	252
Нитрование целлюлозы 252. Денитрация целлюлозы 253.	
2. Уксуснокислые эфиры	253
Триацетилцеллюлоза	254
а) Способы получения	254
Ацелирование ангидридом уксусной кислоты в присутствии кислот 254. Ацелирование ацетилхлоридом 256. Ацелирование уксусным ангидридом в присутствии других добавок 257.	
б) Свойства триацетилцеллюлозы	258
в) Способность триацетилцеллюлозы к кристаллизации	261
г) Расщепление волокон рами в результате частичного ацелирования по Гессу и Шульце	263
Целлюлоза с меньшей степенью ацелирования	264
а) Получение и свойства	264
б) Способность слабоацелированной целлюлозы к кристаллизации	266
в) Отношение ацетилцеллюлозы к растворителям	267
Методика работы	271
а) Получение триацетилцеллюлозы действием уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты	271
б) Получение триацетилцеллюлозы действием уксусного ангидрида в присутствии хлористого цинка	272
в) Получение триацетилцеллюлозы действием уксусного ангидрида в присутствии хлора и сернистого газа	273
г) Получение триацетилцеллюлозы действием ацетилхлорида (ацетилцеллюлоза)	273
д) Омыление ацетилцеллюлозы	274
е) Определение числа ацетильных групп	274
3. Сложные эфиры целлюлозы с другими кислотами	277
а) Формилцеллюлоза 277. б) Эфиры целлюлозы с высшими жирными кислотами 277. в) Эфиры бензойной кислоты 279. г) Эфиры угольной кислоты 281. д) Эфиры серной кислоты 281.	
4. Смешанные эфиры	282
Простые эфиры целлюлозы	283
а) Триметилцеллюлоза	284
б) Триэтилцеллюлоза	287
в) Трифенилметилловые эфиры	288
г) Простые эфиры целлюлозы с гликолевой кислотой	288
IV. Химическое расщепление целлюлозы	289
1. Историческое развитие и разъяснение основных понятий	289
Гидроцеллюлоза 290. Гидратцеллюлоза 297. Оксидцеллюлоза 300.	
2. Реакции расщепления целлюлозы и продукты этих реакций	307
а) Расщепление целлюлозы водными кислотами	308
Образование глюкозы 308. Гидролиз серной кислотой 310. Гидролиз соляной кислотой 316. Строение глюкозы 320. Образование ω -оксиметилфурфурола 323.	

	Стр.
б) Расщепление целлюлозы безводными галогеноводородными кислотами	324
в) Расщепление целлюлозы пятибромистым фосфором	325
г) Расщепление целлюлозы при ацетоллизе	325
а. Ацетоллиз уксусным ангидридом и серной кислотой	328
Целлобиоза 332. Изоцеллобиоза 335. Биозан Гесса и Фризе 337. Процесс ацетоллиза 339.	
б. Ацетоллиз ацетилбромидом и бромистоводородной кислотой	340
Ацетобромцеллобиоза и ацетобромглюкоза 341. Целлоглюкозан и тригексозан 341.	
Ангидрид целлобиозы Бергмана и Кнее 343.	
γ. Ацетоллиз при помощи ацетилхлорида и хлористоводородной кислоты	344
δ. Окислительное расщепление	344
ε. Термическое расщепление целлюлозы	347
Сухая перегонка 348. Сухая перегонка под уменьшенным давлением 353. Другие методы термического разложения 357.	
ж) Расщепление и сбраживание целлюлозы микроорганизмами и ферментами	359
а) Бактерии	360
Анаэробные бактерии 361. Аэробные бактерии 362. Денитрофицирующие бактерии 363.	
Термофильные бактерии 363.	
б) Значение бактерий, разрушающих целлюлозу, для снабжения почвы азотом	363
γ) Расщепляющие грибки	365
δ) Процессы, протекающие при разложении целлюлозы микроорганизмами. Действие энзим	365
V. Строение целлюлозы	370
1. Старые взгляды на строение целлюлозы	371
а) Взгляды на строение целлюлозы как на соединение, состоящее из неограниченного числа глюкозных остатков	371
б) Структурные формулы целлюлозы, особенно учитывающие образование целлобиозы	375
в) Формулы целлюлозы, с ограниченным числом остатков глюкозы в молекуле	381
2. Понятие полимеризации и ассоциации	381
3. Экспериментальные методы определения величины молекулы целлюлозы	387
а) Рентгенографический метод	387
б) Реакционно-кинетические процессы при растворении целлюлозы в швейцеровом реактиве	388
в) Криоскопические свойства производных целлюлозы в ледяной уксусной кислоте	390
г) Возможность сделать вывод о величине молекулы целлюлозы на основании исследования растворов целлюлозы и ее производных	392
4. Связь строения целлюлозы с ацетоллизом	395
5. Детали строения целлюлозы	400
Ка ц—Мицеллярная теория и набухание целлюлозы	402
А. Анизотропия целлюлозы	402
Б. Является ли целлюлоза кристаллическим веществом?	406
Вычисление решеток по рентгенограммам волокон	411
1. Природные целлюлозные волокна	411
2. Мерсеризованная целлюлоза	412
3. Нитроцеллюлоза	416
4. Триацетилцеллюлоза	417
Добавление—Техника рентгеноспектрографических исследований целлюлозы	418
В. Оценка величины мицелл (или кристаллитов) волокон	420
Г. Расположение целлюлозных мицелл в волокнах	425
1. Расположение мицеллярных рядов в различных волокнах	425
2. Рентгенограмма при различном расположении мицеллярных рядов	426
3. Определение степени параллельности кристаллитов в волокнах, у которых кристаллиты расположены не вполне параллельно	427
4. Отличаются ли мицеллы в направлении мицеллярных рядов особенно крепкой связью	429
Добавление. — Определение решетки по рентгенограмме волокна	430
1. Определение периода идентичности в направлении оси волокна	430
2. Контроль вычислений путем косых съемок	431
3. Попытки определения двух других периодов идентичности решетки, исходя из рентгенограммы волокна	432
4. Вычисление веса элементарного параллелепипеда	433
Д. Набухание целлюлозы в воде	434
1. Определение набухания	434
2. Гистерезис и обратимость набухания	436
3. Определение содержания воды в целлюлозе	437
4. Определение максимума набухания при ограниченном набухании	437

	Стр.
5. Набухание целлюлозы в чистой воде	437
а) Изменение размеров и формы при набухании 438. б) Выделение тепла при набухании 440. в) Упругость водяного пара частично набухшей целлюлозы 440. г) Сокращение объема 442. д) Соотношение между выделением тепла и уменьшением свободной энергии при набухании 442. е) Уменьшение сцепления при набухании 442. ж) Пластичность 445. з) Электропроводность целлюлозы, как функция степени набухания 445. и) Максимум набухания 446.	
6. Рентгенограммы набухшей в воде целлюлозы	446
7. Объяснение процесса набухания в воде на основании рентгенограммы	447
Добавление 1. — Влияние предварительной обработки на способность целлюлозы набухать в воде	449
а) Влияние сушки 449. б) Влияние предварительного набухания 449. в) Увеличение способности к набуханию природных волокон при размалывании 449. г) Влияние заморозания влажных волокон целлюлозы 450. д) Влияние старения 451.	
Добавление 2. — Методика работы при постоянной влажности воздуха (при постоянной степени набухания)	451
Е. Набухание целлюлозы в концентрированных водных растворах ионизированных веществ	452
1. Обоснование теории набухания с помощью рентгенографии	452
2. Почему набухание в водных растворах ионизированных веществ часто сильнее, чем в чистой воде	460
а) Вступление	460
б) При концентрациях меньших, чем предельные	461
Неспецифическая адсорбция 461. Избирательная адсорбция 466.	
в) При концентрациях, больших и равных предельным	467
г) В обоих случаях	467
Расширение комплекса мицелл (или отдельных мицелл) в результате действия одноименных электрических зарядов 467. Притяжение или диффузионное проникновение 468.	
3. Описание процесса набухания целлюлозы в растворах едких щелочей, как пример процесса набухания в концентрированных растворах электролитов	471
а) Вступление 471. б) Исторический обзор 472. в) Изменение диаметра волокна при набухании 473. г) Укорочение волокна при набухании 477. д) Количество поглощенной щелочи 480. е) Полное набухание (щелочь плюс вода) 485. ж) Поглощение воды 486. з) О влиянии температуры на степень набухания 486. и) Растворимость целлюлозы в растворах едкого натра различной концентрации 488. к) Рассмотрение проблемы с точки зрения правила фаз 489. л) Выделение тепла при набухании 489. м) Каучукоподобная растяжимость набухших волокон 491.	
4. Необратимость процесса набухания в растворах едких щелочей; изменения, остающиеся в волокне после отмытки вещества, вызвавшего набухание	491
а) Необратимость остающихся изменений, 491. б) Остающееся утолщение отдельных волокон 492. в) Остающееся укорочение волокон 492. г) Увеличение гигроскопичности волокна 493. д) Увеличение крепости 493. е) Повышение способности к окрашиванию и адсорбции 494. ж) Влияние натяжения при мерсеризации 496 з) Недостаточная обратимость рентгеновского спектра; являются ли природная и гидратизированная целлюлозы химически идентичными? 496. и) О параллелизме различных характерных явлений при мерсеризации 504.	
5. Заключение	505
Галлер—Отношение хлопка и получаемых из него искусственных волокон к красителям	506
П. П. Шорыгин. Дополнения	519
Указатель авторов	586
Предметный указатель	602

ЧИТ. ЗАЛ
 Центр. обл. биб-ки
 и.в. Болдинского

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugai.su/>

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>

СОУНЬ ИМ. В. Г. БЕЛИНСКОГО
<http://book.ugraic.ru/>

Цена 12 руб.

Переплет 1 руб.

СОУНЬ им. В. Г. Беллинского
<http://book.uigaic.ru/>

ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ