

## Из заграничной литературы.

### Новые работы в химии и технологии целлюлозы.

Журнал „Paper“ за 1922 г. поместил сводку весьма ценных сведений об успехах прикладной химии в области обработки волокон, тканей, целлюлозы и бумажной массы, заимствованных из ежегодного отчета „Society of Chemical Industry“, включающего труды, напечатанные этим обществом в течение 1921 года.

Уменьшение запасов волокнистого сырья в центральной Европе и высокая его стоимость усилили деятельность австрийских и немецких ученых в исследовании своих природных богатств и отыскании более дешевых суррогатов. Появилось огромное количество французских, немецких, итальянских, американских и японских патентов на способы приготовления волокон из различных источников, среди которых наиболее употребительным является торф. „Aktieselskabet Norsk Torvtextil“ получает волокнистый материал при кипячении торфа в слабой кислоте с последующей щелочной обработкой.

Методы производства „имитаций“ волокнистых изделий, а также волокнистых материалов специальных качеств продолжают развиваться. Gillet et Fils путем обработки растительных тканей продуктами гидролиза казеина, альбумина кровяной сыворотки и других белковых веществ производят ткани, имеющие вид шерстяных. Takagi получает искусственную шерсть, подвергая хлопок обработке раствором каучука. По словам Nahagami из хлопковых волокон, пропитанных бурой и подвергнутых обработке пастой „Hydrosme riviery“, а затем после сушки—газообразным аммиаком, получается искусственная пенька. Takasa и Yokogama Kogyo Co предполагают получать искусственную пеньку, подвергая волокна хлопка действию уксуснокислого алюминия с последующей сушкой и обработкой смесью специально приготовленной вискозы, смоляного мыла и турецкого красного масла, после чего материал должен быть пропарен, вымыт и высушен.

В вопросе о приготовлении искусственного шелка большая часть литературы носит популярный характер и лишь небольшое число опубликованных опытов дает новые данные. Herzog und Janske, применяя метод исследования X—лучами, нашли, что вискоза сохраняет кристаллический характер целлюлозы, тогда как искусственный шелк,

приготовленный из ацетил-целлюлозы, является аморфным. Schulz является защитником поляриметрического метода контроля при приготовлении растворов целлюлозы в производстве искусственного шелка. Новый весьма прочный и обладающий большой крепостью тип искусственного шелка „Holken“ получен из хлопка „Mako“. Schwarz указывает на возможность развития эфиро-целлюлозного производства искусственного шелка при его удешевлении, в виду того, что простые эфиры целлюлозы превосходят по своим водо и щелочно-упорным свойствам шелк, приготовленный с помощью аммиачно-медных растворов и сложных эфиров целлюлозы; только меньшая восприимчивость первых к красителям может служить препятствием их широкому распространению. Bronnert предлагает способ регулирования толщины нитей для пряжи из вискозы посредством прибавления некоторого количества кислоты в прядильную ванну. Минимальное количество серной кислоты, достаточное для производства ниток требуемой толщины, может вычисляться из формулы, так как найдена связь между концентрацией кислоты и получаемой толщиной. Видное место занимают вопросы, относящиеся к производству вискозных волокон и употреблению при нем целого ряда коагулирующих веществ. Hartogs подвергает действию электрического тока волокна немедленно после прядения, что улучшает вид и другие качества вискозного шелка. Для экономии производства вискозного шелка различные процессы его стремятся сделать непрерывными; также опубликован ряд патентов по дезодорации испаряющихся газов и утилизации побочных продуктов. Для получения волокон, имеющих вид шерстяных и бумажных *Glanzfäden* A. G. применяет видоизмененный вискозный метод. Для той же цели Drut предлагает употреблять растворы, применяемые для получения искусственных шелков, эмульсируя их воздухом или инертным газом. Для поднятия прядильной способности медно-аммиачной ванны *Glanzfäden* A. G. варьирует степень гидратации находящейся в растворе целлюлозы. Установлено, что она дегидратируется прибавлением инвертированного или виноградного сахара и гидратируется в присутствии тростникового. Полная крепость, лоск и эластичность достигается только, когда целлюлоза вполне гидратирована перед прядением.

Вопрос о физических и коллоидных свойствах целлюлозы, представляющий из себя почти неисследованную область, весьма мало продвинулся вперед в течение года по сравнению с исследованиями химических свойств. Но можно надеяться, что дальнейшее развитие производств, связанных с целлюлозным материалом и настойчивость их требований могут привлечь внимание физико-химиков к этим фундаментальным вопросам.

В связи с результатами, ранее полученными фон-Веймарном, Векк сделал опыты над крепостью целлюлозных фильм и нашел, что фильм, приготовленные из нейтральных соляных растворов целлюлозы, обычно более слабые, чем фильм, полученные из вискозы и

аммиачного раствора, могут приобретать большую растяжимость в сухом и сыром виде на 80% путем обработки концентрированным раствором роданистого кальция с последующей промывкой и сушкой, при чем замечено, что присутствие следов раствора в фильме увеличивает сопротивляемость разрыву. Фон-Веймарн в своих замечаниях к методам увеличения крепости целлюлозных фильм указывает на то, что разбухание целлюлозы в нейтральных водных растворах зависит от степени гидратации солей в растворе.

Продолжая свои исследования Lewis сделал дальнейшие опыты по флуоресценции целлюлозы в бумаге или других фабрикатах, а также расширил работы по ацетил-целлюлозе. Его метод состоит в том, что на поверхности материала получается ультра-фиолетовый спектр в специально приспособленном кварцовом спектрографе и фотобиографируется полученное „свечение“ с помощью особой камеры. Работа, хотя и незаконченная, уже указывает на то, что целлюлоза и ее производные, которые принято рассматривать, как тождественные, на самом деле различны по свойствам своей флуоресценции.

В критическом обзоре различных электрических методов исследования, обычно принятых биологами и коллоидными химиками, Keller указывает на важность определения диэлектрической постоянной, исследованной им для целого ряда углеводов, включая целлюлозу.

Наблюдение, имеющее непосредственный технический интерес, сделано Arnould'ом, который нашел, что присутствие небольшого количества хлористого натрия, поглощенного целлюлозой и не удаленного промывкой водой, мешает благоприятной коагуляции при канифольно-квасцовом процессе проклейки. Однако, эта примесь может быть удовлетворительно удалена слабым раствором каустической соды.

Ряд интересных работ по адсорбции был сделан Kolthoff'ом. Он наблюдал количества едкого натра и калия, удерживаемого хлопковой ватой и фильтровальной бумагой из растворов возрастающей нормальности и нашел, что при одинаковом весе целлюлозного материала количество удерживаемой щелочи возрастает при увеличении концентрации до 4-норм. От 4-норм до 6-норм оно остается постоянным, а после 6-норм внезапно возрастает, дойдя до конечной величины при 8-норм. Из этого он заключает, что адсорбция, в чистом значении этого слова, здесь не имеет места.

В последующих исследованиях он рассмотрел вопрос о поглощении тяжелых металлов в целлюлозе и пришел к заключению, что это явление объясняется заменой двухвалентных катионов золь водородным ионом или ионом тяжелого металла. Поэтому он предполагает, что свободная от золь целлюлоза совершенно не адсорбирует металлов, подтверждая это тем, что свинец не вполне поглощается из своих растворов целлюлозой, если она мало содержит золь или щелочи. Он исследовал также факторы, обуславливающие адсорбцию меди из растворов медных солей и нашел, что прибавление аммиака вызывает быстрое увеличение поглощения меди. Кроме того, им най-

дено, что при удалении золы из целлюлозы, последняя теряет способность адсорбировать кислоты. Все эти работы указывают на необходимость принимать во внимание содержание в целлюлозе золы, при рассмотрении вопросов, связанных с адсорбцией.

Gibson и его сотрудники с успехом применили метод определения вязкости к исследованию целлюлозы и ее азотнокислых эфиров, этим же методом пользовались Masson и M. Coll для определения условий приготовления нитро-целлюлозных растворов. Последние опыты, вместе с другими аналогичными, опубликованные во время войны имели конечной целью усовершенствование методов контроля, обеспечивающего наиболее экономичное производство взрывчатых веществ однородного состава, они побудили Правление „Propellant Supplies“ вместе с Департаментом исследований Королевского Арсенала в Вульвиче произвести ряд работ в широком масштабе, результаты которых, великолепно сопоставленные и обобщенные Punter'ом, составляют ценный источник сведений по различным методам обработки хлопковых материалов при производстве нитроклетчатки. Указывается, что из хлопковых остатков, обладающих различными коллоидными свойствами, применяя обработку достаточным количеством кипящей соды, можно получить нормальной крепости и однообразного качества целлюлозу, из которой может быть приготовлена нитроклетчатка требуемых коллоидных свойств.

Planson'ом изобретен и описан Naske аппарат для получения дисперсных систем с помощью механического раздробления. Устройство такой „коллоидной мельницы“ усовершенствовало бы, по мнению изобретателя, методы приготовления целлюлозных растворов. В сотрудничестве с Viéllé'm он предлагает для образования коллоидных суспензий целлюлозы метод механического дезинтегрирования в слабо электропроводной среде. Фон-Веймарн находит, что дисперсирующее действие, аналогично явлению набухания целлюлозы в водно-соляных растворах, зависит от активности воды, гидратирующей соли. Растворимость целлюлозы в щелочных и щелочно-соляных растворах была исследована Herzog'ом и Beck'ом, которые считают ее функцией гидратации ионов соответствующей соли, располагая их по активности в следующем порядке:  $\text{NH}_4$ —K—Na—Li; Ba—Sr—Ca;  $1/2 \text{SO}_4$ —Cl—Br—J—CNS. На большом количестве исследованных солей они определили условия процессов растворения и набухания в соляных растворах.

Одно из самых видных исследований, опубликованных в течение прошлого года по вопросу о растворимости целлюлозы, принадлежит Williams'у, который, изучив на большом числе опытов способность роданистых металлов растворять целлюлозу, нашел, что процесс зависит от физического состояния соли, которая должна быть „гидрирована“, т.-е. как бы представлять собой молекулярный комплекс воды и соли, должна иметь соответствующую точку кипения, вязкость не выше определенного minimum'a и теплоту растворения в определен-

ных пределах. Обработкой целлюлозы роданистыми соединениями можно будут быть получены эффекты мерсеризации и пергамента-ция, что несомненно представляет большой промышленный интерес. Обсуждается и опубликование теоретических объяснений явлений, названных William'ом. По тому же вопросу Ostenberg'ом опубликован доклад на растворение целлюлозы в 60% растворе смеси хлористого калия и серной кислоты.

Для текстильной и бумажной промышленности представляет интерес вопрос о воспламеняемости целлюлозы. Euler и Josephson'ом опубликовано в свет исследование условий тления целлюлозы; ими найдено, что нетлеющая на воздухе целлюлоза может приобрести эту способность от прибавления известного количества солей, предпочтительно смеси калия и лития. Вопрос был рассмотрен с точки зрения окислительности. Установлено, что хлор препятствует тлению и что многовалентные ионы, не способствующие тлению, увеличивают способность воспламеняемости.

Большое количество важных работ было выпущено в течение года по вопросу о составе целлюлозы и углеводов, входящих в нее, как составные части, или полученных в результате процессов распада. Много споров предшествовало выработке определенной точки зрения на строение целлюлозной молекулы. При исследованиях применялись главным образом химические методы, давшие во многих случаях столь противоречивые результаты, что это заставило думать о том, что вопрос этот еще долгое время не будет разрешен. Приходится пожалеть, что за исключением одного или двух исследований крупного значения, очень немного сделано в этой области с точки зрения физической и физико-химической.

В одной из своих ранних работ Scherrer, изучая целлюлозу с помощью X-лучей по методу, применяемому для исследования кристаллов, нашел, что она состоит, повидимому, из гетерогенных сочетаний молекул. В более поздних работах Herzog и Jancke, рассматривая целлюлозу на ряду с другими высоко-молекулярными органическими веществами, при помощи X-лучей по спектрографическому методу Debye и Scherrer нашли, что целлюлоза, полученная из хлопка, рами и дерева, обнаруживает симметрию ромбической системы с отношением осей  $0.6935:1:0.4467$ . Исследование производилось над стержнем из прессованного порошка целлюлозы, подвергнутому действию лучей специально построенной трубки Coolidge'a с медным антикатодом. Употреблявшийся целлюлозный порошок содержал небольшое количество золы (хлопок 0,03, рами 0,03 и дерево—0,1%).

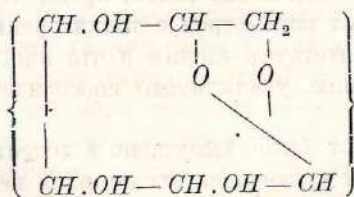
Ness и Mesmer, изучая оптическую активность медноаммиачных растворов целлюлозы, подтвердили работу Levallois. Найдено, что целлюлоза имеет высокое удельное вращение  $\alpha = -950^\circ$  до  $1000^\circ$ , тогда как регенерированная целлюлоза в концентрированном солянокислом растворе и ее различные производные в эфирных, воднощелочных и нейтральных соляных растворах оптически недеятельны.

Найдено, что целлюлоза обладает скрытой асимметрией, сходной с той, которая встречается у более простых углеводов, например, у маннитола, оптическая активность которого проявляется лишь в водном растворе при прибавлении небольшого количества бургы.

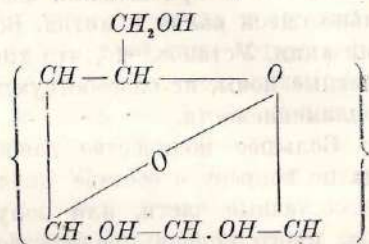
В статье о составе целлюлозы Hibbert, сравнивая достоинства и недостатки структурных формул, предложенных Tollens'ом, Cross und Bevan'ом, Vignon'ом, Green'ом и Barthelmy предлагает свою, сходную с формулой Vignon'a; оба представляют себе интрамолекулярное уплотнение альдегидных групп декстрозы с двумя ее гидроксими.

Эта формула оспаривается, однако, позднейшими исследованиями.

Формула Вильона.



Формула Гибберта.



Рассматривая далее наиболее важные реакции целлюлозы и образование ее производных более простого состава Hibbert, приходит к новому типу синтеза для вещества, которое он рассматривает, как тесно связанное с целлюлозным ядром в предложенной им формуле.

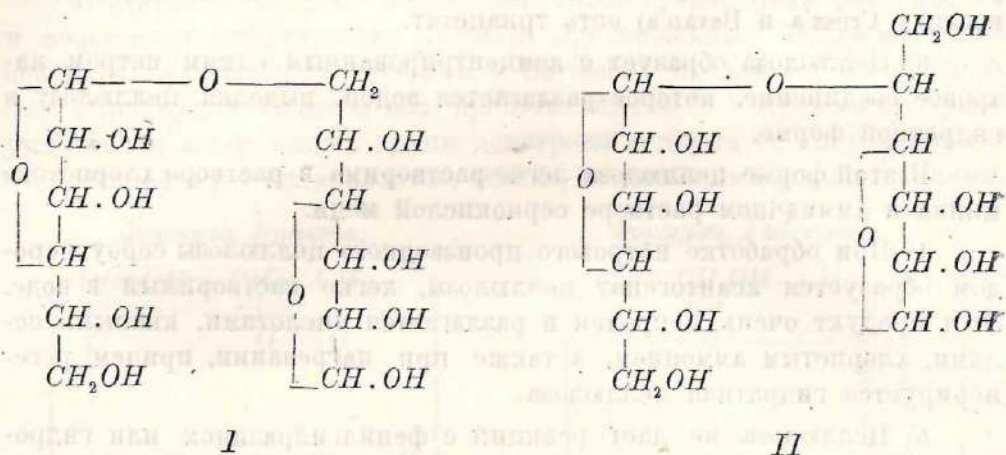
Hibbert критикует работу Hess'a и Wittelsbach'a, предложивших формулу, изображающую целлюлозу (в основе своего строения), как пентадекстрозо-глюкозид, что выведено из предположения существования постоянного соотношения между окто-ацетил-целлобозой и пента-ацетил-декстрозой, образуемых при ацетилировании целлюлозы в известных условиях. Hibbert утверждает, что ранние работы Ost'a и позднейшие дополнения Hess'a и Wittelsbach'a не дают оснований утверждать о постоянстве в соотношениях при образовании окто-ацетата целлобозы и пента-ацетата декстрозы. Hess и Messmer в дальнейшей работе по вопросу о вышеупомянутой формуле, основанной на формуле, предложенной Fischer'ом для танина и предполагающей существование эфироподобного комплекса, пошли дальше в синтезировании подобных комплексов уплотненных сахаров с высшими жирными кислотами.

Целлюлоза, как химически неактивное вещество, дающее трудноопределяемые производные, при изучении ее состава естественно заставляет обратиться к простейшим продуктам распада. В этом отношении прекрасную отправную точку представляет собой целлобоза, получаемая в результате бактериального и ферментатического расщепления целлюлозы и относящаяся к ней так же, как мальтоза к крахмалу, почему она и пользуется особым вниманием химиков, уделившим этому вопросу много прекрасных работ.

Формула Hibbert'a объясняет следующие реакции клетчатки:

- 1) Наивысшей степенью нитрации целлюлозы (при расчете на формулу  $C_6$ ) является тринитрат.
- 2) Наивысший продукт ацетилирования (в противоположность взгляду Cross'a и Bevan'a) есть триацетат.
- 3) Целлюлоза образует с концентрированным едким натром натровое соединение, которое разлагается водой, выделяя целлюлозу в свободной форме.
- В этой форме целлюлоза легче растворима в растворе хлористого цинка и аммиачном растворе сероуксислой меди.
- 4) При обработке натрового производного целлюлозы сероуглеродом образуется ксантогенат целлюлозы, легко растворимый в воде. Этот продукт очень непрочен и разлагается кислотами, кислыми солями, хлористым аммонием, а также при нагревании, причем регенерируется гидратная целлюлоза.
- 5) Целлюлоза не дает реакций с фенилгидразином или гидротеламином, поэтому, очевидно, не содержит свободных карбонильных (альдегидных или кетонных) групп. С другой стороны, при слабом гидролизе она образует производные, которые содержат карбоксильные группы.
- 6) Целлюлоза образует декстрозу, как конечный продукт гидролиза (например, при действии серной кислоты).
- 7) Целлюлоза дает бромэтилфурфурол при обработке бромистоводородной кислотой в растворе эфира или хлороформа.
- 8) При окислении целлюлозы получается оксидцеллюлоза, вещество с ясно выраженным кислотным характером, она образует фурфурол при перегонке с соляной кислотой.
- 9) При нагревании оксидцеллюлозы с едкой известью образуется пикосахарная и диоксималяная кислоты.
- 10) Нитраты целлюлозы при обработке разбавленным раствором наустической соды образуют оксипировиноградную кислоту.
- 11) Отношение целлюлозы к целлюлозному ядру.
- 12) Образование 1, 2, 5—триметилглюкозы и отсутствие тетраметилпроизводного при действии диметилсульфата и последующем гидролизе метилированных продуктов (Denham u. Woodhouse).
- 13) Образование декстрозы и целлобиозы при гидролизе ацетата целлюлозы.
- 14) Образование левоглюкозы при нагревании целлюлозы, крахмала и—глюкозы под уменьшенным давлением.
- 15) Образование гидроксиметилфурфуrolа при перегонке.
- 16) Действие солей металлов, как, например, хлористого цинка.
- 17) Образование и свойства гидроцеллюлозы и гидратов целлюлозы.
- 18) Действие кислот.
- 19) Отношение целлюлозы к крахмалу и декстрозе и вопрос взаимных превращений (metabolism).

Haworth и Pirst, продолжая прежние работы Haworth'a и Leitch'a, которыми была установлена формула I для мальтозы и предложена временная формула II для целлобиозы, нашли теперь подтверждающие ее экспериментальные доказательства.



Мальтоза.

Целлобиоза.

Они усовершенствовали метод приготовления целлобиозы в виде ее моно-калиевых производных, ацетилированием целлюлозы с последующим гидролизом едким кали; подвергая затем продукт двукратному метилированию, они получили новое производное гепта-метил метил-целлобиозид. При гидролизе этого вещества разведенной соляной кислотой они получили три и тетраметил-глюкозу типа окиси бутилена, первое из этих веществ идентично триметилглюкозе, полученной раньше из метилированной лактозы и метилированной целлюлозы.

Исходя из результатов, полученных Nadson'ом при изучении оптических свойств лактозы и целлобиозы, возможно предположить, что эти две гексозы по своей структуре и стереохимически между собой сходны. Следовательно целлобиоза рассматривается, как глюкоза-бетаглюкозид.

Н. III.

(Продолжение следует).