

Из заграничной литературы.

Новые работы по химии и технологии целлюлозы.

(Продолжение)

„Paper“, май 31/1922 г.

Вопрос о строении целлобиозы также интересует заграничных исследователей. Р. Karrer и F. Widmer исследовали условия реакции ацетоллиза целлюлозы (при которой целлобиоза получается в виде октаацетата), имея в виду точно установить максимальный выход целлобиозы, получаемой из целлюлозы. Они нашли, что низкие выходы октаацетата целлобиозы, образующегося при ацетоллизе целлюлозы при высокой температуре (105° C), зависят от того, что 70% вещества после своего образования распадается под действием ацетилирующей смеси. Авторы предполагают, что в целлюлозе, повидимому, содержится до 50% целлобиозных комплексов. Это противоречит формуле Hess'a—Wittelbach'a, согласно которой в целлюлозе не более 33% целлобиозы. Они указывают затем, что первой ступенью к определению строения целлюлозы является установление строения целлобиозы, что они и пытаются осуществить, изучая ее метиловые производные, а именно гептаметил- β -метилцеллозид (гептаметилметилцеллобиозид). Методы, которыми они пользуются для получения этих веществ, аналогичны тем, которые применяли Haworth и Hirst, но при последующем гидролизе для отделения три- и тетраметилглюкозы авторы применяют реакцию образования амидов. Как и Haworth и Hirst, они приходят к заключению, что целлобиоза представляет собой глюкозо-глюкозид (β - β - α -глюкозидо- α -глюкоза). В связи с этим, интересные результаты получены M. Bergmann'ом и H. Schott'ом, которые, окисляя целлобиаль надбензойной кислотой, получили, в качестве конечного продукта, 5-глюкозидо-маннозу. В своем втором сообщении, Bergmann, основываясь на этих данных, выдвигает новую формулу целлобиала.

K. Freudenberg нашел, что окта-ацетил-целлобиоза разлагается при обыкновенной температуре с образованием ацетил-глюкозы в количестве 30% первоначального вещества. Допуская, что то же самое происходит и при ацетоллизе целлюлозы, он полагает возможным принять, что остатки целлобиозы составляют 60% всей целлюлозной молекулы, даже если наивысший выход октаацетата целлобиозы, образующегося при ацетоллизе целлюлозы, и гораздо ниже этой величины (Madsen, 43%).

При изучении ацетоллиза углеводов Р. Karrer и С. Naegeli превратили диамиллозу и крахмал в ацетоброммальтозу, обрабатывая их ацетилбромидом в соответствующих условиях. Применяя смесь ацетилбромиды, бромистоводородной и уксусной кислот, подобно тому, как это делали в некоторых из своих работ Karrer и Naegli, М. Bergmann'у и F. Beck'у удалось полностью перевести крахмал и мальтозу в ацетобромглюкозу, но лишь 40% целлюлозы. В настоящее время они заняты исследованием этой последней реакции. В своем последнем сообщении Р. Karrer и F. Widmer приводят результаты опытов обработки целлюлозы ацетилбромидом в присутствии ледяной уксусной кислоты, при которых им удалось частично превратить целлюлозу в ацетобромцеллюлозу

~~и ацетобромглюкозу, выходящий выход ацетобромцеллюлозы составил~~
20%. Им не удалось, однако, получить каких-либо указаний на то, представляет ли целлюлоза полимеризованный ангидросахар или соединение с открытой цепью.

В обзоре ранее произведенных работ по гидролизу целлюлозы J. C. Irvine и С. W. Soutar указывают на то, что выходы декстрозы, получавшиеся до сих пор различными исследователями, не основаны на действительном количестве сахара или выделенных определенных его производных и поэтому не сравнимы друг с другом. Для того, чтобы определить, действительно ли целлюлоза представляет собою ангидрид полиглюкозы дающий при гидролизе теоретическое количество глюкозы, они подвергали ацетоллизу хлопчатобумажную целлюлозу, а затем гидролизовали полученные ацетаты полисахаридов, и метилируя продукты гидролиза, получили чистый, кристаллический метилглюкозид, выход которого был равен 85% теоретически возможного количества, если считать, что целлюлоза целиком построена из остатков декстрозы. Полное удаление всех остатков декстрозы из полисахарида достигается с большой трудностью, и этот факт может служить доказательством того, что остатки декстрозы в полисахариде связаны между собой неоднородно. Полагают, что целлобиоза представляет собой наиболее стойкую по отношению к гидролизу составную часть целлюлозной молекулы.

А. Wohl и К. Blumrich, изучая действие на целлюлозу разбавленной соляной кислоты, получили данные, указывающие на то, что в результате этой реакции образуются два вещества: глюкоза и углевод более высокого молекулярного веса, который способен подвергаться дальнейшему гидролизу. Продолжая это исследование, А. Wohl и А. Krull подвергли целлюлозу гидролизу в две стадии: сначала обрабатывая ее дымящей соляной кислотой, а затем нагревая с разбавленной, и получили в результате выход восстанавливающего сахара, отвечающий 97% теоретического количества. Результат, аналогичный полученному Wohl'ем и Blumrich'ом, получил Y. Kauko. Применяя в качестве гидролизующего средства влажный хлороводород, он получил на ряду с глюкозой неизвестный углевод, который при дальнейшей обработке в автоклаве переходил в глюкозу. Он предполагает, что, при первой

стадии гидролиза, целлюлоза образует продукт присоединения с хлором, и надеется выполнить последовательный количественный гидролиз целлюлозы, увеличивая количество применяемой соляной кислоты.

Исходя из результатов, полученных ранее Ost'ом и Wilkening'ом и применяя их метод гидролиза 72%-ной серной кислотой, G. W. Mosier-Williams'у удалось, осторожной обработкой продуктов гидролиза, выделить кристаллическую глюкозу с выходом, отвечающим приблизительно 91% теории. Результат этот интересен в связи с наблюдениями Irvine'a и Soutar'a, а кроме того, в таком большом количестве никогда еще не получали кристаллической глюкозы при гидролизе целлюлозы.

K. Hess, W. Wittelbach и E. Messmer распространили ацетолитический метод на изучение этиловых эфиров целлюлозы. Выделяя и исследуя продукты гидролиза, они нашли, что в первой стадии распада целлюлозы происходит постепенная деполимеризация ее молекулы. Они выдвигают несколько интересных теорий о возможности превращений, аналогичных тем, которые имеют место при обработке целлюлозы раствором аммиачной меди.

Denham'у и Woodhouse'у удалось своими исследованиями реакций образования метиловых производных целлюлозы открыть новую область в химии целлюлозы, а последующие работы многочисленных исследователей над этими соединениями и продуктами их гидролитического распада расширили наши представления о вероятном строении целлюлозы. Продолжая свои прежние работы, W. S. Denham получил в настоящее время (при повторном метиллировании диметилсульфатом щелочной целлюлозы) метиловые эфиры с высоким содержанием метоксильных групп (выше 44,6% OCH_3), близко отвечающим теоретической триметилцеллюлозе (45,6% OCH_3), и с минимальным разложением целлюлозы, доказательством чему служит низкое медное число и сохранение волокнистой структуры. Он нашел, что вхождение метиловых групп в целлюлозу не изменяет ее растворимости в летучих растворителях и что с увеличением содержания метоксильных групп уменьшается растворимость продукта в аммиачном растворе меди. Продукты, содержащие 40% OCH_3 , совершенно не растворимы.

В связи с получением высших алкилэфиров целлюлозы, интересно отметить, что L. Lilienfeld запатентовал способ получения более высоких алкилированных (метил, этил, бензил и т. д.) эфиров углеводов (включая целлюлозу, крахмал, декстрин, лихенин, инулин), который состоит в дальнейшем алкилировании соединений с более низким содержанием алкила, в присутствии или в присутствии лишь незначительного количества воды, при чем регулируется количество применяемой щелочи.

Как известно, Pictet с сотрудниками предложил новый метод последовательного изучения углеводов, заключающийся в перегонке под уменьшенным давлением. J. Reilly, пользуясь методом Pictet, под-

верг перегонке под уменьшенным давлением метиловые эфиры целлюлозы. Им была исследована целая серия этих веществ, которые были получены по методу Denham'a и Wodhouse'a и содержали соответственно 25,31, 28,1, 33,4 и 43, 7% метоксила (первые три продукта соответствуют приблизительно ди-, а четвертый—триметилцеллюлозе). Соединение с 28,1% метоксила дало при перегонке 50% продукта, повидимому, содержащего диметиллевоглюкозан, который при гидролизе дает диметилглюкозу. Reilly рассматривает этот факт, как подтверждение взглядов Pictet, что молекула целлюлозы содержит группы левоглюкозана.

Вопрос о левоглюкозанае продолжает привлекать к себе внимание. J. Reilly получил его при перегонке в вакууме сукрозы. A. Pictet и J. Reilly приготовили левоглюкозан и изучили некоторые из его свойств, получив тринитрат, триацетат и трибензоат γ -левоглюкозана,—что говорит за то, что молекула его содержит три гидроксильных спиртового характера.

Вопросы, касающиеся строения ангидро-сахаров, тесно связанных с левоглюкозаном, и их свойств, были предметом исследований A. и J. Pictet, P. Karrer'a, F. Widmer'a и A. П. Смирнова и P. Karrer'a. P. Karrer и A. П. Смирнов разработали новый метод приготовления левоглюкозана, который, до своего выделения из перегона углеводов путем вымораживания, получался только при гидролизе некоторых глюкозидов. Обработывая ацетобромглюкозу спиртовым раствором триметиламина и омыляя затем ацетильные группы щелочным или щелочно-земельным раствором, они получили количественный выход левоглюкозана.

J. C. Irvine и J. W. H. Oldham разбирают соотношения левоглюкозана, глюкозы и целлюлозы. В критическом обзоре работ Pictet, они указывают на то, что, принимая во внимание сложность тех изменений, которые происходят во время разложения углеводов при нагревании, было бы неверно предполагать, что образующиеся продукты распада сохраняют определенные структурные соотношения первоначального вещества, и что взгляды Pictet, который считает, что целлюлоза и крахмал представляют собой полимеры левоглюкозана и предлагает коренное изменение принятых формул целого ряда естественных глюкозидов,—неправильны. Если принять, как это делает Pictet, что целлюлоза есть полимер левоглюкозана, то триметилцеллюлоза должна рассматриваться, как полимер триметиллевоглюкозана, и в таком случае триметилглюкоза, образующаяся при гидролизе триметилцеллюлозы, и триметилглюкоза, получающаяся из триметиллевоглюкозана должны быть тождественны. Авторы получили и исследовали эти вещества и нашли, что триметилглюкоза из триметилцеллюлозы совершенно отлична от триметилглюкозы, получающейся из метилированного левоглюкозана, приготовленного по методу перегонки Pictet. На основании результата этих и других исследований они считают, что не существует никаких структурных соотношений

иногда дегидратирован и левоглюкозаном. Они доказывают, что левоглюко-
 зиды, $1,6\beta$ — глюкоза и ангидрид, и принимают старое обозначение
 "диглюкозид". С известными оговорками они соглашаются с формулой
 Пикетта, различая на то, что менее всего вероятны его объяснения
 ангидрида, так называемого, d — и l — глюкосанов, в которых Pictet рас-
 считывает оба ангидрида, как производные одной той же формы
 глюкозы. Они предполагают, что d — соединение есть ангидрид α —
 глюкозы подобно тому, как l — соединение представляет собой, как
 было сказано, $1,6\beta$ — ангидрид глюкозы.

Одной из наиболее выдающихся статей, касающихся общего воз-
 зрения на строение целлюлозы, является статья А. С. von Fuler'a,
 автор которой, разбирая важнейшие данные по этому вопросу, выдвигает
 новую формулу целлюлозы и целлобиозы.

Продукты распада целлюлозы.

Факты, относящиеся к образованию и свойствам целлюлозной
 слизи, всесторонне исследованы J. E. Minor'ом. Предполагают, что
 гидроцеллюлоза представляет собой целлюлозу, в которой адсорбиро-
 ваны продукты ее распада. Установлено, что целлюлозная слизь от-
 личается от гидроцеллюлозы тем, что в ней содержится больше ад-
 сорбированных растворимых декстринов и что при ее образовании
 эти вещества действуют каталитически на гидролитический распад
 целлюлозы. Она обладает в высокой степени коллоидальным характе-
 ром и весьма вероятно, что образованием ее можно объяснить неко-
 торые факты, наблюдающиеся при крашении целлюлозных мате-
 риалов.

Предположение о том, что гидроцеллюлоза есть агрегат целлю-
 лозы и целлодекстрина, опровергается H. Ost'ом и R. Bretschneider'ом,
 которые, исходя из опытных данных, считают ее нормальным про-
 дуктом распада целлюлозы; этот взгляд разделяется H. Pringsheim'ом,
 который, на основании наиболее выдающихся работ по строению цел-
 лозы, полагает, что в результате гидролитического разрыва кольца
 гидроглюкозы, должны получаться такие продукты реакции, как
 гидро- и оксиглюкоза. C. G. Schwalbe и E. Becker исследовали
 свойства трех видов гидроцеллюлозы и нашли, что она обладает ме-
 нее кислотным характером, чем оксиглюкоза, и легче подвергается
 действию щелочей. Они определили также степень устойчивости по
 отношению к щелочам, медное число, выходы фурфурола и кислот-
 ность четырех видов оксиглюкозы и, сопоставляя полученные ре-
 зультаты, нашли, что в то время, как количество фурфурола на про-
 центности всей серии получается практически постоянным, в отноше-
 нии остальных трех факторов наблюдаются резкие различия. Они
 установили, что все виды оксиглюкозы тождественны по своему
 альдегидному и кислотному характеру. Далее, они исследовали дей-
 ствие на оксиглюкозу гидроокиси бария, и E. Becker в предвари-
 тельном сообщении показал, что возможно образование бариевого со-

единения оксицеллюлозы, которое может служить для открытия оксицеллюлозы. Предложена новая реакция на оксицеллюлозу, основанная на том, что при взмучивании в воде, как в присутствии так и в отсутствии хлористого натрия, с метилоранжем, оксицеллюлоза окрашивается в различные цвета, от оранжевого до темнокрасного. Эта реакция, которую не дают ни целлюлоза, ни гидроцеллюлоза, была применена в качестве количественного метода определения оксицеллюлозы.

А. J. Hall описывает видоизменение хорошо известного метода открытия оксицеллюлозы по восстановлению серебрянного раствора, которое признано очень пригодным для обнаружения оксицеллюлозы в хлопчатобумажных фабрикатах. Изучая действие ароматических диазосаминов на различные вещества, А. E. Everest и А. J. Hall установили, что окисленная целлюлоза способна реагировать с диазотированными аминами типа бензидина, образуя азосоединение,—реакция, которую не дает нормальная целлюлоза.

Е. Knecht изучил отношение к краскам оксицеллюлозы, полученной окислением целлюлозы марганцовокислым калием и серной кислотой, установив, что при крашении в щелочной среде оксицеллюлоза теряет свою волокнистую структуру, не поглощая краски. Она красится, однако, невосстанавливающимися красками типа Primulin'a, но обесцвечивается при продолжительном в них кипячении. Окрашивающая способность этой оксицеллюлозы может быть восстановлена обработкой крепким раствором щелочи. В последующей статье, совместно с F. P. Thompson'ом, Knecht указывает, что хлопчатая бумага, подвергнутая действию серной кислоты, обнаруживает окрашивающие свойства оксицеллюлозы, что, вероятно, зависит от поглощения хлопком серной кислоты в той или иной форме.

Можно отметить, что у оксицеллюлозы, в которой разрушена волокнистая структура, возрастает сродство к основным краскам, и что при нагревании ее с едким натром способность окрашиваться красками, непосредственно действующими на хлопок, не восстанавливается.

R. Haller'ом изучено действие на целлюлозу перекиси водорода. Он нашел, что большинство растительных волокон разлагается при погружении в 30% раствор перекиси водорода. В качестве промежуточного продукта реакции он обнаружил перекись целлюлозы; реакция ускоряется в присутствии хрома и некоторых красок. Алюминий производит замедляющее действие и может быть предложен, как защитное средство против разрушающего действия промывных веществ, содержащих перекиси.

V. Lenher нашел, что селенилхлорид не действует на целлюлозу и гидроцеллюлозу.

E. Salkowski дает разбор теории Schulze'a о „гемицеллюлозе“, в котором он настаивает на необходимости ясного и точного определения термина. В статье об изучении целлюлозы F. Lenze, B. Pleus и J. Mueller защищают терминологию окси—и гемицеллюлозы в специальных случаях. Гемицеллюлоза обнаруживается при гидролизе, которым

сопровождается реакция отделения маннозы в виде бромфенилгидратона, а оксицеллюлоза получается в различных случаях после удаления гемицеллюлозы. А. RippeI занят вопросами об энзимах, расщепляющих гемицеллюлозу, и о процессах, которые наступают при животном переваривании гемицеллюлозы.

А. Krogh и Н. О. Schmidt-Jensen исследовали превращение целлюлозы в желудке быка. Критику их метода дает W. Klein.

J. Groenewege, изучая разложение целлюлозы под влиянием бактерий, приписывает их действие целлюлозной энзиме. Бактериальный распад гемицеллюлозы исследован Т. Schimizu.

Эфиры целлюлозы.

Получение эфиров целлюлозы представляет собой один из самых интересных отделов химии целлюлозы, разработанных за последние годы. Реферат новейших работ в этой области уже был дан при рассмотрении вопроса о применении эфиров целлюлозы при производстве искусственного шелка и в обзоре патента L. Lilienfeld'a. Н. Dreufus предложил несколько новых методов получения эфиров целлюлозы, которые могут быть использованы при изготовлении целлюлозоподобной массы, кинематографических лент, лаков и т. п., и которые состоят в обработке особым образом приготовленной щелочной целлюлозы диалкилсульфатами и галоидными алкилами, при чем в качестве растворителя этих веществ берутся алкилированные ароматические сульфамиды. Dreufus описывает также приготовление целого ряда новых производных целлюлозы, которые получают при действии на щелочную целлюлозу галоидозамещенными гликолями, многоатомными спиртами или их эфирами, при этом остаток, вступающий в молекулу целлюлозы, содержит одну или несколько гидроксильных групп.

Эфиры целлюлозы образуются в форме, пригодной для изготовления пластических масс, обладающих высокими изолирующими свойствами, большой устойчивостью и непроницаемостью для воды. G. Leysieffer предлагает употреблять их для производства электрических изоляторов. Bayer и Со. пытается осуществить это путем соединения эфиров целлюлозы с маслянистыми или резиноподобными продуктами конденсации, образующимися при действии галоидозамещенных алкилированных производных бензола на ароматические углеводороды; получающиеся продукты могут быть применены для изготовления изолирующих материалов, лаков, и в качестве водонепроницаемых средств.

R. O. Herzog, A. Hildesheimer и F. Medicus работают над приготовлением нитроцеллюлозных лент и лака, применяя различные растворители и изучая их действие на физические свойства конечного продукта. L. Clement и С. Riviere в очень интересной и ясно изложенной статье делают обзор технологии лаков из эфиров целлюлозы, имея в виду приготовление их для самых разнообразных целей, и дают методы анализа этих продуктов.

W. L. Barnett получил чистую и бесцветную ацетилцеллюлозу с минимальным разложением исходного вещества, ацетилируя целлюлозу смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида и применяя в качестве катализатора смесь хлора и сернистого газа. Варьируя отношение хлора и сернистого газа и следя за температурой, можно регулировать степень ацетилирования. Автор дает при этом аналитические методы для определения ацетатов целлюлозы путем их гидролиза.

Союз Химической Индустрии в Майнце предлагает метод ацетилирования и этерификации целлюлозы в таких условиях, которые позволяют вести реакцию с минимальным разжижением получающегося продукта.

Способ получения ацетата целлюлозы, нерастворимого в хлороформе, предложен (в виде добавления к прежнему патенту) Soc. Chim. des Usines du Rhone.

Интересные исследования действия гидразина на ацетат целлюлозы произвел W. L. Barnett. Нагревая ди-и триацетат целлюлозы с фенилгидразином и *p*-бромфенилгидразином в соответствующем растворителе, он получил соединение типа кетозогидразона с определенной точкой плавления. На основании определения содержания азота и брома в этих веществах, он пришел к выводу, что целлюлозный комплекс подвергается при этом постепенному разложению и что при разрыве кислородной связи образуются продукты, содержащие активные кетонные группы.

British Cellulose Company, J. F. Briggs и C. W. Palmer нашли, что обработка ацетатного шелка, самой разнообразной формы, тиоцианатами (особенно рекомендуется роданистый аммоний) в значительной степени увеличивает адсорбционную способность этого материала по отношению к красящим веществам. Последний патент British Cellulose Company и Briggs'a имеет целью увеличить адсорбционную способность предметов, сделанных из низших ацетатов целлюлозы, подвергая их поверхностному щелочному гидролизу. Это может быть произведено, как перед крашением, так и во время самого производства крашения, путем прибавления в ванну с краской каустической соды (при применении таких красок, на которые этот агент не действует). Варьируя степень гидролиза, можно достигнуть самых разнообразных оттенков окраски. Наибольший эффект достигается при обработке волокон и нитей ацетилшелка раствором роданистого аммония.

Что касается нитроцеллюлозы, то в литературе имеется мало новых данных относительно способов ее приготовления, применения и свойств.

Много патентов появилось в связи с приготовлением щелочной целлюлозы и получения из нее вискозы; но большинство из них не дает никаких новых указаний. Способ быстрого получения готовой щелочной целлюлозы разработан A. Thilmanу, который предлагает нагревать целлюлозу со щелочью в вакууме при высокой температуре

C. L. Stulemeyer при приготовлении щелочной целлюлозы также пользуется уменьшенным давлением и указывает, что реакция может быть ускорена, если увеличить давление газа до 3—4 атмосфер после первоначального нагревания в вакууме.

W. L. Barnett исследовал действие хлорозамещенных хлорангидридов на целлюлозу и свойства полученных при этом продуктов.

Akt.-Ges. f. Anilinfabr. предлагает ацетилировать нитроцеллюлозу с низким содержанием азота, получающуюся при комбинированном действии азотной кислоты и нитробензола на целлюлозу, смесью ацетоуксусного ангидрида и уксусной кислоты с некоторым количеством брома и других подходящих веществ, в качестве катализатора. Обработывая мерсеризованную целлюлозу хлороуксусной кислотой или ее гомологами в присутствии щелочи, Deutsche Celluloid Fabrik в Эйленбурге получила растворимую в воде соль целлюлозоуксусной (или ее гомологов) кислоты, которую можно применять для замены клея и желатины.

Дерево, солома и т. д.

В продолжение этого года появилось огромное количество сообщений, касающихся научных вопросов по технологии дерева и утилизации его, равно как и других растительных продуктов, в качестве источников целлюлозы.

Строение соснового дерева с исчерпывающей полнотой исследовал A. Abrams; пользуясь микрохимическим методом, он определил относительную устойчивость его различных тканей по отношению к целому ряду агентов.

Предметом целого ряда других исследований были свойства древесных тканей. При изучении адсорбционной способности растительных тканей L. Rosenthal нашел, что древесная оболочка поглощает как соль окиси, так и закиси железа,—первую в большей степени,—тогда как целлюлозной оболочкой эти вещества не поглощаются. P. Casparis сравнил адсорбционную способность одревесневших и неодревесневших стенок клетки по отношению к некоторым кислотам, основаниям и солям и предлагает применять, в качестве реактива на древесину, раствор роданистого кобальта, который дает с ней синее окрашивание. J. Cruss показал, что ванадиевая кислота реагирует с лигнином, давая желтобурое окрашивание, которое исчезает при действии аммиака и усиливается при обработке хромовой кислотой. Реакцию можно ускорить прибавлением к ванадиевой кислоте фосфорной кислоты.

E. C. Crocker предполагает, что цветные реакции, имеющие место при обработке одревесневших тканей флороглюцином и р-нитранилином, зависят от присутствия альдегидов, которые неизменно находятся в этих тканях. Установлено, что реактив Maule может применяться для отличия лиственных пород от хвойных. При действии его первые дают красное, а вторые—слабо коричневое окрашивание.

В связи со способом получения а-лигнина К. Н. А. Melander'ом исследован состав отработавшего сульфитного щелока. Анализируя свободную, так назыв., „а-лигнин-сульфоновую кислоту“, он пришел к выводу, что нет никаких оснований предполагать о существовании вполне определенной сульфоновой кислоты. В последнем своем сообщении он дает детали способов получения целого ряда соединений этого вещества с ароматическими аминами и приходит к заключению, что их кислотный характер зависит от присутствия групп, содержащих серу. Он считает также, что а-лигнин представляет собой смесь продуктов, образующихся при разложении веществ, которые первоначально находились в дереве.

Е. Beckmann, O. Liesche и E. Lehmann изучили методы выделения лигнина из озимой соломы. Они приписывают ему, на основании результатов определения молекулярного веса, расчета метоксильных групп и исследования его различных бензойных производных, формулу $C_{40}H_{44}O_{15}$, — в которой предполагают присутствие четырех метоксильных и четырех гидроксильных групп. Молекулярный вес его найден равным 764,6, а эквивалентный—382,3. Эти последние данные подробно разобраны, на основании собственных исследований, F. Paschke, который нашел, что лигнин, получаемый из соломы обработкой содой, отличается по содержанию кислорода от лигнина, получаемого по способу Beckmann'a-Liesche.

Механизм сульфитной обработки дерева исследован P. Klason'ом, который показал, что реакции, вызывающие удаление лигнина сульфитом, зависят от концентрации водородного иона в жидкости. Метод определения лигнина разработан H. Krull'ем, который пользуется для этой цели обработкой газообразным хлороводородом.

Нет, повидимому, никаких указаний на новые методы определения целлюлозы. Критический обзор многочисленных и хорошо известных способов определения целлюлозы и их относительных достоинств дан B. Johnsen' ом, S. A. Mahood' ом и W. H. Dore. F. Herig дает описание удобной формы аппарата для реакции хлорирования по способу Cross'a и Bevan'a. E. Heuser и E. Voedecker и C. G. Schwalbe и E. Becker пытаются разрешить вопросы об удалении пентозанов из древесной целлюлозы и о природе продуктов, получающихся в результате обработки ее щелочью.

U. Romilio дает детали методов применения хлора в большом и малом масштабе при получении чистой целлюлозы. E. Schmidt употребляет, в качестве реагента, для отделения чистой целлюлозы от дерева растворы двуокиси хлора в водных и летучих растворителях.

P. Waentig и W. Gierisch описывают методы хлорирования и постепенной переработки древесных опилок на целлюлозу и фибровые продукты.

Совершенно новые реагенты для получения целлюлозы из дерева употребляют: R. Hartmuth, предлагающий обрабатывать дерево фенолом и веществами фенольного характера, W. Schlosser, рекомендуящий удалять не целлюлозные примеси конденсацией их с первичными или вторичными аминами жирного и ароматического ряда, и R. Schwarzkopf, который подвергает сырой материал действию хлорангидридов минеральных и органических кислот. Е. Lanze, В. Pleus' ом и J. Mueller'ом даны детали обширного ряда аналитических исследований древесной целлюлозы.

Н. III.