

## К теории процессов бумажного производства.

*J. E. Minor. Paper Trade Journal 1923 № 23.*

В литературе можно найти много данных по вопросу о физических и химических изменениях, имеющих место при производстве бумаги. Но прежде чем излагать ту или иную теорию, которая могла бы заранее предсказать ход и течение реакций при заданных условиях, необходимо установить более точно, чем это было сделано до сих пор, те основные законы, которым подчиняются процессы, протекающие при участии коллоидальных веществ. С этой точки зрения лицам, работающим в области химии целлюлозы, необходимо было бы подвергнуть тщательной проверке те теории, которые недавно были опубликованы Jacques Loeb'ом, из Института Rockefeller'a, по вопросу о белках.

Исследования Loeb'a, несомненно, чрезвычайно ценны для развития наших воззрений на зависимость реакций от концентрации водородного иона в растворе. Выводы его, опирающиеся на точное совпадение данных опыта с результатами вычислений, повидимому, широко оправдываются на изученных им типах коллоидов. Однако, возможно ли объяснить свойства всех коллоидов вообще теми законами, которые он формулировал,—этот вопрос требует еще дальнейшего разъяснения, да и сам Loeb оставил открытым еще много вопросов в этой области. Поэтому, всякое исследование, сделанное с целью обсудить и проверить его теории, несомненно будет ценным для развития вопроса.

Так как работа, которая должна быть проделана прежде чем вполне выяснится отношение теории Loeb'a к реакциям целлюлозы и к процессам бумажного производства,—слишком обширна, то нам казалось своевременным дать настоящий краткий очерк работ Loeb'a в применении их к целлюлозе, исходя из наших современных представлений в этой области и надеясь привлечь этим внимание химиков-специалистов по целлюлозе на возможность применения методов Loeb'a к ее изучению.

## Положения Loeb'a.

Loeb полагает, что для того, чтобы отличить коллоид от какого-либо другого вещества и выразить математически его свойства, необходимо знать лишь два закона. Эти два закона следующие:



1. Коллоид способен, по крайней мере—в слабой степени, ионизировать, как кислота или как основание, или как то и другое одновременно, и давать настоящие ионизированные соли.

2. Так как более крупный ион коллоида не в состоянии диффундировать сквозь поры пористых перегородок, то он задерживается в них, тогда как все остальные ионы раствора сквозь эти поры могут проходить совершенно свободно.

Несмотря на то, что Loeb совершенно отрицает какую бы то ни было связь своих законов с прежней теорией адсорбции, тщательный их разбор показывает, что теория Loeb'a, которую он называет теорией равновесия мембраны Donnan'a, хотя и опровергает некоторые второстепенные положения, по существу же является лишь более широко понимаемой основной теорией адсорбции.

Мембраной Donnan'a может быть как искусственно сделанная мембрана, так и поверхности, образовавшиеся в результате кохезии ионов или молекул, или несколько наслоенных друг на друга поверхностей из агрегатов молекул. Единственным условием того, чтобы ион задерживался внутри такой мембраны, являются или его большие размеры, мешающие ему проникать сквозь поры мембраны, или же некоторое электросродство,—кохезия ионов,—которое влечет за собой образование собственной мембраны. Исходя из такой структуры мембраны, Loeb объяснил происхождение электрического заряда коллоидных агрегатов, набухаемость коллоидов в слабых кислотах или слабых основаниях и уменьшение степени набухаемости под влиянием более сильных кислот или оснований, непосредственное влияние валентности иона на течение реакции, влияние кислот и оснований на набухаемость и вязкость суспензий, механизм образования коллоидных растворов, различие коллоидов по степени коагуляции небольшими количествами электролитов и т. д.

### Примеры.

Если коллоид суспендирован, напр., в растворе едкого натра, то он образует натровую соль в количестве, зависящем от концентрации едкого натра в растворе. Так как все соли вообще в растворе более или менее сильно диссоциированы, то и эта соль также должна диссоциировать и давать определенное число ионов натрия, способных к диффузии, соответствующие же им отрицательные сложные ионы коллоида, благодаря своим размерам или электрическому притяжению, диффундировать не будут. Положительные ионы натрия и отрицательные гидроксильные ионы раствора уравнивают друг друга, так что в каждой части раствора произведение концентраций ионов будет равно константе равновесия едкого натра, и это будет справедливо, как по одну, так и по другую сторону мембраны. Внутри же самой мембраны концентрация ионов натрия должна равняться сумме ионов натрия в соединении с сложными ионами и ионов натрия в



соединении с гидроксильными ионами. Поэтому, хотя произведение концентрации ионов натрия и гидроксильных ионов внутри мембраны такое же, как и снаружи, однако, там будет больше положительных ионов натрия и меньше отрицательных гидроксильных ионов, чем во всем растворе. Такое неравномерное распределение ионов будет причиной появления определенной разности потенциалов. Loeb'у удалось для изученного им случая протеинов не только показать, что такая разность потенциалов действительно существует, но и измерить ее; она оказалась строго совпадающей с результатами математических вычислений, основанных на расчете концентраций. На основании этих опытов, он доказал, что заряд, который несет на себе коллоидный агрегат, зависит не от избирательной адсорбции ионов, но от возникновения их на поверхности мембраны. Если мембрана будет заряжена положительно по отношению к наружному раствору, то весь коллоид должен заряжаться отрицательно; это как раз отвечает тому, что мы должны ожидать, если разность потенциалов на мембране действует, как сила, вызывающая адсорбцию отрицательных ионов на ее поверхности.

Коллоидный агрегат, находящийся внутри мембраны, не может обнаруживать осмотического давления, но ионы натрия, соединенные с ним, будут удерживаться внутри мембраны электростатическим притяжением и будут вызывать осмотическое давление. Это осмотическое давление является причиной всасывания воды и набухания мембраны. В очень разбавленном растворе щелочи, где концентрация натровой соли коллоида по сравнению с едким натром относительно велика, разность потенциалов будет значительна и стремление к набуханию будет выражено резко, но если концентрация щелочи возрастет выше определенного предела, то разность потенциалов, а следовательно, и степень набухания начнет уменьшаться. Максимум возможного набухания определяется силами кохезии, которыми взаимно удерживаются атомы, образующие мембрану, и эти силы кохезии, вероятно, проявляются в некоторых местах, как побочные валентности. Loeb не объяснил почему взаимное отталкивание адсорбированных гидроксильных ионов, несущих одинаковые заряды, не будет играть роли при набухании коллоида.

Согласно теории Loeb'a, растворение коллоида происходит в результате набухания агрегатов молекул, благодаря которому крайние элементы механически отодвигаются в сторону на расстояние, превышающее сферу действия кохезионных сил. Эти крайние элементы, которые, таким образом, переходят в раствор, могут быть отдельными ионами, отдельными молекулами и, возможно также, небольшими агрегатами ионов или молекул. Как только, в результате столкновений, эти агрегаты станут достаточно большими для образования мембраны Donnan'a, начинается набухание, продолжающееся до тех пор, пока внутреннее осмотическое давление не достигнет напряжения, достаточного для того, чтобы вызвать распад агрегата.



Вязкость такого раствора увеличивается вместе с ростом этих агрегатов, которые подчиняются закону равновесия мембраны Donnan'a, поглощая воду из раствора, и Loeb'у удалось установить полный параллелизм между осмотическим давлением и вязкостью раствора.

### Действие нейтральных солей.

Если прибавить нейтральную соль к совершенно нейтральному коллоиду, то не получится никакого эффекта ни в изменении структуры, ни в изменении электрического заряда, но если коллоид был ионизован, так что имеется определенная разность потенциалов, то действие прибавляемой соли выразится в понижении разности потенциалов, осмотического давления и вязкости раствора. Это понижение вызывается всегда тем ионом соли, заряд которого противоположен заряду комплексного иона коллоида, однозначный же ион не дает никакого эффекта, если не принимать в расчет реакций обмена между ионами. Степень понижения прямо пропорциональна концентрации и валентности активного иона, природа же иона не играет никакой роли. Во многих случаях прибавление соли влечет за собой изменение концентрации водородного иона в растворе, но это действие нужно рассматривать отдельно от влияния характера самого иона. Все положительные ионы уменьшают вязкость, набухаемость и осмотическое давление натровых солей коллоидов тем больше, чем выше концентрация и валентность прибавляемого иона, но независимо от характера взятого отрицательного иона. Точно так же все отрицательные ионы понижают вязкость, набухаемость и осмотическое давление солей коллоидов с кислотами пропорционально концентрации и значности отрицательного иона и независимо от природы взятого положительного иона.

Хотя теория равновесия мембраны Donnan'a, во всех своих деталях, и отвечает целому ряду фактов в области коллоидов, однако объяснить все факты она еще не может. Loeb сам говорит, что его теория не может быть применена для объяснения того, почему желатина набухает в воде при такой концентрации водородных ионов, при которой ионов коллоида быть не может, ибо он не хочет признать, что разность потенциалов, которую он измеряет, может быть фактором, увеличивающим слабую адсорбционную силу, всегда свойственную поверхности. Его теория не объясняет также, почему некоторые коллоиды могут быть высолены большим количеством солей, почему некоторые соли действуют на растворимость коллоидов, не подчиняясь правилу значности, и другие отступления, для объяснения которых Loeb вынужден предположить возможность действия побочных сил сродства.

### Насколько близко отвечает теория фактам.

Если обратиться теперь к целлюлозе и тем коллоидальным явлениям, которые наблюдаются в бумажном производстве, то интересно



посмотреть, насколько теория равновесия мембраны Donnan'a может быть применена для объяснения известных нам в этой области фактов.

Из литературы известно, что целлюлоза может диссоциировать и как слабая кислота и как слабое основание. Наиболее признанная формула целлюлозы предполагает наличие первичных спиртовых групп, которые могут реагировать, как с кислотами, так и со щелочами. Поэтому, можно сказать, что целлюлоза отвечает первому условию равновесия Donnan'овской мембраны. Для доказательства этой способности к ионизации были произведены следующие качественные опыты.

Небольшое количество бумажной массы, приготовленной из лучшей фильтровальной бумаги, тщательно размалывалось на жерновой мельнице с целью наибольшего раздробления волокна. При исследовании под микроскопом такое волокно оказывалось чрезвычайно изломанным, и концентрация водородных ионов полученного раствора отвечала приблизительно 3 единицам кислотности (ЗРН). Небольшие порции этой массы отжимались затем досуха, погружались в раствор  $\frac{1}{10}$ -NaOH,  $\frac{1}{100}$ -NaOH,  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и  $\frac{1}{100}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и после основательного перемешивания оставлялись стоять от 1 до 10 часов. После этого суспензии фильтровались и промывались 2—8 раз дистиллированной водой. Для более совершенного промывания, волокна снимались с фильтровальной бумаги и тщательно прополаскивались в воде. Кислотность в каждом случае определялась непосредственно, капаньем раствором индикатора на отжатое сухое волокно. Употреблялись индикаторы Clark'a и Lub'a. Таким путем было найдено, что уже после второй такой промывки кислотность различных растворов в различных сериях варьировала от 1 до 12, но не изменялась далее при последующих многократных промывках. Отсюда вытекало, что различие кислотности зависело исключительно только от диссоциации целлюлозы, а не адсорбированного раствора. Подобный же ряд опытов был произведен с отбеленной сульфитной массой бумаги, обработанной аналогичным образом. Полученные числа для РН в этом случае были почти такие же, как и в предыдущих опытах. Это еще раз указывало на то, что результаты опытов зависели только от ионизации самой целлюлозы, а не от тех или иных примесей.

Действие щелочей на набухание целлюлозы и на одновременно увеличивающуюся вязкость и скорость осаждения суспензий слишком хорошо известно и не требует постановки специальных опытов. Очевидно, в этом случае кохезионные силы молекулы целлюлозы сильно противодействуют более или менее значительному набуханию, так что без механического воздействия процессе набухания не может проникнуть внутрь волокна, при механической же обработке, как, например, при размалывании, волокно большей частью разрушается и теряет свои внешние оболочки, образуя молочную, чрезвычайно вязкую суспензию, состоящую, вероятно, из молекул, ионов и агрегатов молекул целлюлозы. Так как, при некоторых условиях, эта суспензия обнаруживает сильное стремление к превращению в гель, то можно



себе представить, что агрегаты, которые оторвались от волокна и образовались в результате столкновения частиц суспензии, благодаря осмотическому давлению на поверхности мембраны, выходят из сферы действия кохезионных сил и снова распадаются. При повышении температуры эти кохезионные силы ослабевают, чем и объясняется значительное изменение в скорости набухания с температурой.

#### Опыты, представляющие интерес.

Дубящее и защитное действие квасцов, применяемых при таких разрушительных обработках, как, например, производство пергаментной бумаги (greaseproof wood fiber paper), когда поверхностные слои подвергаются гидролизу с образованием декстрина, — отчасти является результатом прибавления трехвалентной соли, понижающей ионизацию и набухание волокна, так что разрушение его не идет столь глубоко, частью — результатом кислотности этой соли. Это одна из последующих тем, которая будет реферирована позднее. Заметное увеличение гидратации, которая так быстро наступает после разрезывания волокна в машине, по всей вероятности, вызывается обнажением более чувствительных и, вероятно, более пористых или менее полимеризованных внутренних слоев волокна. Было бы чрезвычайно интересно поставить опыты с нейтральными солями, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , и посмотреть, будут ли они вызывать какое-либо влияние на набухание или на вязкость суспензий из бумажной массы.

Отношение теории равновесия мембраны Donnan'a к явлениям, наблюдаемым в кислом растворе целлюлозы, не столь ясно, как для случая щелочного раствора. Возможно, как говорит Loeb, что различие в свойствах коллоида в щелочном и кислом растворе обусловливается интрамолекулярным превращением коллоида, в том и другом случае образуются изомерные ионы, подобно тому, как это наблюдается для индикаторов. Целлюлоза в кислом растворе, повидимому, теряет большую часть своих атомных кохезионных сил, которые проявляются в щелочном растворе, что можно обнаружить на факте сокращения, а не набухания, волокна под влиянием незначительных количеств кислоты и быстроты разрушения волокнистого строения при соприкосновении ничтожных следов кислоты с волокном, например, готовой бумаги.

При больших количествах кислоты, как это имеет место, напр., при изготовлении пергамента, должны наступать совершенно другие явления. Несомненно, частично декстринизованная целлюлоза, которую в виде остатка находят после выпаривания воды, перестает прилипать к стеклу при прибавлении сравнительно небольших количеств кислоты, что стоит в соответствии с действием мембраны Donnan'a.



### Качественные опыты.

Было произведено много качественных опытов для определения действия различных солей на целлюлозу, приготовленную, как выше было описано, с различным содержанием Н-ионов. В каждом опыте волокно погружалось в раствор соли на час и более, и определялось тем или иным методом относительное поглощение того или другого иона. Были поставлены опыты со следующими солями: азотнокислым серебром, сернокислой медью, хромовокислым калием, железистосинеродистым калием, сернокислым железом и сернокислым алюминием. При этих опытах необходимо было тщательно учитывать целый ряд привходящих условий, как, например, изменение степени диссоциации целлюлозы под влиянием водородного иона вытесной соли, сохранение во всем растворе определенной концентрации Н-ионов и т. д. Данные этих опытов не вполне достаточны, чтобы можно было сделать окончательные выводы, но, по видимому, можно заключить, что:

1) Ионы кислот лишь с трудом или даже совсем не поглощаются целлюлозой; это указывает на то, что целлюлоза не функционирует как положительный ион.

2) Ионы оснований сильнее поглощаются волокном с низким содержанием Н-ионов, чем с высоким.

3) Соли трехвалентных ионов, которые гидролизуют в разбавленных растворах, обнаруживают сильное поглощение своего положительного иона в семи исследованными сортами волокон и особенно такими, которые имеют малую концентрацию Н-ионов.

### Опыты с сернокислой солью железа.

Этот последний пункт особенно резко обнаруживается на окисном сернокислом железе. Концентрированный, свежеприготовленный, прозрачный раствор сернокислого железа, с кислотностью = 1, так хорошо поглощается всеми видами волокон, что окрашивает их в темно-бурый цвет. При прибавлении  $KCNS$  или  $HCl$  и последующей декантации темно-красного раствора, щелочные волокна сохраняют свой кроваво-красный цвет, тогда как кислотные оказываются белыми. При наивысшем содержании Н-ионов, равном 2,5, которое только может быть достигнуто в прозрачном растворе сернокислого железа, концентрация железа достаточна лишь для получения слабо-красного окрашивания с  $KCNS$  и  $HCl$ . Если такой раствор прибавить к волокнам целлюлозы, обработанным вышеописанным способом, то начинается быстрое поглощение железа, при чем окрашивание после обработки  $KCNS$  или  $HCl$  получается гораздо более резким, чем с обыкновенным раствором. По видимому, щелочная обработка влечет за собой такое разбухание волокна, что облегчает проникновение положительных ионов железа внутрь волокна. Весьма вероятно, что действие кислоты влечет за собой постепенное стягивание пор на поверхности мембраны и тем задерживает железные ионы внутри ее слоев. Чрезвы-



чайно интересно изменение оттенков цвета раствора железа после того, как волокно было суспендировано в нем некоторое время; цвет раствора становится красновато-мутным от выпавшего гидрата окиси железа. Однако, допустить осаждение гидрата окиси железа внутри мембраны невозможно, ибо, согласно теории Loeb'a, концентрация гидроксильных ионов внутри мембраны меньше, чем снаружи. Подобные же аномальные явления при взаимодействии с трехвалентными ионами были найдены Loeb'ом и у протеинов в изоэлектрической точке; он объясняет это слабой связью между агрегатом и положительно заряженным ионом и полагает, что эти соли менее устойчивы, чем соли, образующиеся в результате диссоциации коллоида. Согласно формуле Hibbert'a, целлюлоза содержит два атома кислорода, из которых каждый соединен с двумя атомами углерода, что дает возможность проявлению побочных сил сродства между этими атомами кислорода и трехвалентным железом (предположение, высказанное prof. Hibbert'ом автору).

В связи с этим Herzberg (Paper Trade Journal—март, 1923) произвел недавно исследование действия различных чернил и отдельных составных частей чернил на бумагу в зависимости от времени и нашел, что только соли железа или чернила, содержащие значительное количество железа, производят заметный эффект на изменение бумаги со временем.

#### Как объяснить все эти опыты.

Качественные опыты с солями железа показывают, что в данном случае мы имеем дело, вероятно, с такой реакцией, которая не укладывается в рамки теории Loeb'a о природе коллоидных веществ, ибо эта теория не допускает реакции между положительно заряженным ионом коллоида и положительным ионом железа, как это мы наблюдаем на опыте. Теория Loeb'a не может также объяснить и неспособность HCl извлекать железо из целлюлозы, предварительно обработанной щелочью и разбухшей. Вероятнее всего этот факт можно объяснить тем, что, подвергаясь набуханию в щелочном растворе, мембрана Donnan'a легче пропускает ионы электролита, чем при обработке ее кислотой, осаждение же железа внутри волокна должно наступать в результате избирательной адсорбции, которая зависит от проявления побочных сил сродства, весьма вероятно, в том именно месте где находится ангидридный кислород, как уже было отмечено выше.

В виду безцветности солей алюминия, трудно поставить аналогичные опыты с квасцами, но аналогия большинства реакций этих двух соединений позволяет предполагать и здесь подобные же явления.

Tingle (Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 198, (1922) утверждает, что при процессе производства бумаги, алюминий квасцов не адсорбируется целлюлозой, однако, неизвестно, были ли в его опытах выполнены необходимые условия размола.



При проклейке бумаги важно, чтобы квасцы и канифоль прибавлялись к бумажной массе и тщательно смешивались при высокой концентрации волокон и чтобы бумага попадала в машину возможно скорее после растворения. Квасцы, прибавленные к уже разбавленной бумажной массе, почти совершенно не способствуют проклейке. Согласно Langmuir'у, адсорбционная сила действует только на расстоянии, равном толщине молекулы, и, поэтому, в разбавленном растворе сила растворения и недостаточность столкновений будут препятствовать сколько-нибудь заметной адсорбции. Это как раз отвечает тому, что нашел Tingle.

Есть еще другое условие из практики размола, которое не выполнено Tingle'ем. При очистке натуральных вод осаждением квасцами необходимо, чтобы вода была щелочной и квасцов прибавлялось бы столько, чтобы кислотность понижалась до 6 и менее единиц. При понижении кислотности до 5—7, начинается образование хлопьев, величина которых зависит, главным образом, от концентрации алюминия; эти хлопья поглощают все железо и органические вещества воды, которая после отстаивания становится прозрачной, как кристалл. Эти хлопья не растворяются более в кислоте, содержащейся в квасцах. Подобные же условия должны иметь место и в случае бумажной массы. Бумажная масса находится в жидкости, имеющей ясно щелочную реакцию, которая зависит от щелочности проклеивающего раствора, и для хорошей проклейки необходимо прибавлять квасцов до тех пор, пока кислотность не понизится до 4. В опытах Tingle'я эти условия не принимались в расчет.

#### Дальнейшие положения Tingle'я.

Tingle предполагает далее, что поглощение квасцов, найденное им в одном случае, зависит от присутствия в волокне известковых солей. Это трудно себе представить, так как известковые соли чрезвычайно сильно вредят проклейке и препятствуют поглощению квасцов. Доказано, что невозможно вести проклейку жесткой водой. Единственно возможное этому объяснение то, что происходит изменение степени кислотности раствора, проникновение же иона внутрь волокна здесь мало вероятно.

Адсорбцию квасцов и смоляного клея волокном можно легко проследить под микроскопом. Если пучок волокон внести на игле в каплю крепкого раствора квасцов на предметном стекле микроскопа и покрыть, не прижимая, покровным стеклом, закрепив стекла на некоторое время в горизонтальном положении, то можно легко увидеть, как частицы алюминия стремятся сгруппироваться по обеим сторонам стенок волокна. Если после квасцов прибавить к волокну молочного раствора смоляного клея, который только что был профильтрован через бумагу и фильтр Herzberg'a, адсорбция наблюдается еще резче. Но если клей и квасцы были грубо осаждены перед прибавлением к



волокну, то адсорбция значительно уменьшается, несомненно, благодаря неподвижности образовавшихся крупных частиц.

### Опыты проклейки Sieber'a.

При проклейке бумаги мы прибавляем квасцы,—кислую соль,—к суспензии двух различных отрицательных коллоидов,—целлюлозе и канифоли. Поэтому, для того, чтобы понять сущность процесса проклейки, мы должны точно знать отношение каждого из этих коллоидов к квасцам и отношение их друг к другу в присутствии квасцов.

В 1921 г. в журнале *Zellstoff und Papier* появилась серия статей д-ра Rudolf'a Sieber'a, в которых излагались интересные опыты по проклейке. Не касаясь ближе экспериментальной методики Sieber'a, сделанные им выводы можно свести к следующему:

Если медленно прибавлять квасцы к спиртовому раствору чистой канифоли, то при концентрации 0,082 миллимолей квасцов на 1 литр наступает полное осаждение, при несколько более высокой концентрации осаждения не наблюдается, но при концентрации 0,6 миллимолей снова появляется осадок. Эти явления находятся в строгом соответствии с эффектом мембраны Donnan'a истинных коллоидов; первая зона осаждения наступает в изоэлектрической точке, вторая—в точке, когда осмотическое давление превышает кохезионные молекулярные силы. Автором показано также, почему в высшей зоне осадок содержит измеримые количества гидроксила и лишь следы сернокислого алюминия. Для того, чтобы удовлетворить требованиям теории ионизации, необходимы лишь следы сульфата. Эта теория согласуется также и с предположением Sieber'a о том, что осаждение в низшей зоне зависит от положительных ионов, а высшей—от отрицательных. При условиях образования бумажной массы, когда присутствуют другие электролиты, высшая зона наступит несомненно, раньше, чем будет прибавлено все необходимое количество квасцов.

Следующим весьма ценным сообщением Sieber'a является подтверждение вычислений Loeb'a, основанных на равновесии мембраны Donnan'a. Sieber нашел, что способность различных электролитов вызывать осаждение растворов канифоли пропорциональна валентности положительного иона. Далее Sieber указывает, что сернокислые соли алюминия имеют более низкую границу высшей зоны, чем хлористые соли, что снова согласуется с правилом значности, так как условия этих опытов находятся по другую сторону изоэлектрической точки. Sieber нашел, что при прибавлении смоляного клея к различного рода бумажной массе, в каждом случае, наблюдается определенная адсорбция клея волокном при полном отсутствии квасцов, но что эта адсорбция меняется в зависимости от рода бумажной массы, при этом нет никаких соотношений между поглощенным количеством и зольным остатком волокна. Этот пункт требует дальнейших исследований, ибо



в настоящее время точно неизвестно, вызывается ли адсорбция действием солей, находящихся в виде примесей в волокне, или другими причинами.

Относительно опытов взаимодействия квасцов с канифолью, Sieber говорит, что „осаждение проклеивающего раствора, содержащего более 45% свободной канифоли, совершается всегда полностью и мгновенно, если квасцов прибавлено как раз столько, сколько нужно для нейтрализации смоляной кислоты“. Прибавление такого количества влечет за собой понижение концентрации  $H$ -ионов, вероятно до концентрации, соответствующей изоэлектрической точке раствора, при которой коагуляция всегда протекает легче, сопровождаясь, несомненно, осаждением алюминия.

Если предположить, что в этом случае образуется смолянокислый алюминий, то он может адсорбироваться волокном за счет побочных сил сродства, возникающих между положительным алюминием к отрицательным кислородом целлюлозы. Избыток квасцов и канифоли, который ни при каких условиях не может вступить в реакцию, так как ионы алюминия не могут обменивать сильно отрицательный ион на более слабый, и который может быть в большом количестве применен к массе,—будет действовать понижающе на диссоциацию смолянокислого алюминия, которая, очевидно, должна наступать при этом разбавлении, и удерживать, таким образом, всю массу в соприкосновении с волокном. Такая система не будет отвечать условиям проклейки и, благодаря своей непрочности, будет легко подвергаться разрушению при растворении и при давлении: все это подтверждается на опытах размола. Если извлечь бумагу из машины ранее, чем она достигнет горячей сушки, и высушить ее в сухом воздухе, то, обычно, она дает более низкий эффект проклейки, чем те образцы бумаги, которые прошли через горячую сушку. Далее, если относительное количество квасцов недостаточно, то прочность проклейки не увеличивается горячей сушкой; это показывает, что смолянокислый алюминий гидролизует в растворе, позволяя тем самым значительному количеству смолы уходить от непосредственного соприкосновения с волокном, не производя проклеивающего эффекта. Правильная смесь смолянокислого алюминия и свободной канифоли распределяется в волокнах, благодаря сродству целлюлозы к алюминию. При действии влажного воздуха в сушильных машинах смолянокислый алюминий подвергается гидролизу, и, если температура сушки достаточна для расплавления канифоли, частицы свободной смолы соединяются вместе, образуя затем твердую, непроницаемую для воды пленку, по крайней мере, на концах капилляров,—это явление и носит название проклеивающего эффекта. Если количество взятой смолы было недостаточно или бумага слишком тонка, то натяжение этой тонкой пленки будет стремиться к образованию небольших дырок на поверхности, что повлечет за собой увеличение проницаемости бумаги для воды или чернил.



## Заключение.

В заключение можно сказать, что теория равновесия мембраны Donnan'a, как ее формулирует Loeb, повидимому, может быть признана удовлетворительной для объяснения причин набухания волокон в щелочном растворе, вязкости и, отчасти, образования электрического заряда раствора.

Отношение теории мембраны Donnan'a к действию кислот на целлюлозу требует дальнейших исследований.

Возможно, что набухание наступает вблизи изоэлектрической точки. В настоящее время имеется мало данных за образование мембраны Donnan'a в том случае, когда бумажная масса находится в кислом растворе.

Процесс проклеивания бумаги, повидимому, совершенно не зависит от состояния равновесия мембраны Donnan'a, если только гидратация и набухание не способствуют этому процессу.

Работы Sieber'a показывают, что реакция между канифолью и квасцами находится в согласии с теорией мембраны Donnan'a.

Теория механизма процесса проклейки согласуется со всеми известными в настоящее время теориями и опытами размола и может служить удовлетворительной рабочей гипотезой до тех пор, пока не будут добыты новые данные в этой области.

Л. Л.