

ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ.

Новое течение в вопросе о проклейке бумаги.

Настоящий доклад является окончанием моего сообщения на ту же тему, которое я имел честь вам доложить.

Я отказался от мысли закончить эту тему в том же заседании, так потому, что это чересчур осложнило бы предыдущий доклад, так и потому, что новейшему направлению в вопросе о проклейке бумаги несомненно суждено сыграть большую роль, как в теории процесса, так и в практике производства. Аналогично условному делению всемирной истории, и историю проклейки бумаги также можно разделить на три периода: древний—до Вурстера, средний—Вурстеровский период, и новый, совпадающий с началом мировой войны.

Новый период выгодно отличается от предыдущих обилием систематизированного аналитического материала, впервые прочно устанавливающего многие положения в вопросе о проклейке.

В противоположность Вурстеровскому объяснению проклейки действием молочной суспензии неомыленной смолы и смолы, выделенной избытком глинозема из смоляно-глиноземной соли, новая теория переносит центр тяжести на мельчайшие частицы смолы, находящейся в форме золя.

Новый период блестяще начат работами F. Stöckigt и A. Klingner'a ¹⁾, R. Sieber'a ²⁾ и R. Lorentz'a ³⁾. Имеются еще работы A. Haug'a ⁴⁾, сообщение которого, начатое в W. Bl. (№ 44 1922 г.), к сожалению пока не имеет продолжения ⁵⁾.

Основные положения новой теории, которую позволю себе называть коллоидной, суть следующие.

1) P. Fabr. Festheft 1921.—Mitteilung aus dem Institut für Zellulosechemie der technische Hochschule, Darmstadt.

2) Z. u. P. 1921, № 1, 3, 7—1922. № 5, 6 (опыты его провадки в 1916—17 гг.).

3) Vortrag, gehalten auf d. Hauptversammlung des Vereins der Z. und P. Chemik. u. Ingenieure am 16 Dec. 1922.—W. Bl. 1922 № 52.

4) Работы Haug'a по диссоциации смоляного мыла начаты еще в 1911 г., как видно из сообщения Schwalbe (W. Bl. 1911, № 40).

Уже после настоящего доклада опубликована полностью работа W. Ostwald'a и R. Lorentz'a (Kolloid-Zeitschrift. 1923 г. Heft 2), представляющая большой аналитический материал, на основании которого и сделаны R. Lorentz'ом выводы в указанном выше докладе. К некоторым из основных положений этих авторов придется еще вернуться.

5) Настоящий доклад был сделан на пленуме ТЭС'а 20—26 февр. 23 г. и потому в него не вошли опубликованные позднее работы W. Ostwald und R. Lorentz и A. Haug'a.

1. Смоляно-кислый натр по внесении его в ролл, благодаря его разбавлению водой, диссоциируется, и смола находится в форме высокодисперсной фазы в виде золя.

2. Сернокислый глинозем, благодаря сильному разбавлению, также гидролизует; в ролле получаются Al-ионы и золь гидрата глинозема.

3. Образование смоляно-кислого глинозема не имеет места, т. к. реагировать могут только молекулы и ионы, а молекулярно-дисперсная смола быстро принимает в ролле коллоидальные размеры, увеличиваясь приблизительно в 100 раз (Lorentz).

Al₂O₃ и абизетиновая кислота являются очень слабыми основанием и кислотой и притом различной дисперсности в растворе (Stöckigt u. Klingner).

4. Проклейка обуславливается образованием золя Al-смола и затем осаждением его на отрицательно заряженном волокне. Na и Mg-ионы не пригодны, так как образуют со смолой электрически-нейтральные частицы, выпадающие в осадок, только трехвалентный Al образует положительный (Al-смола) золь, который и соединяется с волокном (Sieber).

Lorentz приписывает положительно-заряженному коллоидальному гидрату глинозема связь между отрицательными коллоидами: волокном и смолой.

Stöckigt и Klingner считают, что процесс проклейки протекает в двух фазах. Сначала образуется адсорбционное соединение смолы с гидратом глинозема, образующее затем благодаря своему положительному заряду также адсорбционное соединение (смола-гидрат глинозема-волокно).

Таким образом, как мы видим, новая теория является тем же ¹⁾ воззрением Cross и Bevan'a, о котором я упоминал в прошлом докладе, лишь значительно дополненным теоретическими объяснениями с точки зрения коллоидной химии, надо признать, не вполне совпадающими у различных авторов.

Так, Sieber считает, что главную роль при образовании золя (Al-смола) играют Al-ионы, другие же авторы признают реакцию чисто коллоидную между двумя коллоидами Al₂(OH)₆ и смолой.

Я упоминал прошлый раз, что уже Schwalbe в своей работе с Robsahm был близок к такому же толкованию, но не смог оторваться от Вурстеровских заветов. Но вот наступила война, а с нею канифольный голод; пришлось прибегнуть к разным суррогатам, искать новых путей. Not nat kein Gebot не устояли и Вурстеровские заповеди.

Оторвавшись от традиционной теории, немецкая мысль стала работать усиленно и за короткий срок подарила нам не только ряд прекрасных работ, не только осветила нам несколько темных углов в

1) P. Fabr. Festheft. 1921, стр. 53—Это подтверждают Stöck. u. Klingner.

процессе проклейки, но дала и практическое приложение новых воззрений. Lorentz сообщил уже, что он обходится без клееварки, без клея и клеит „чисто механическим путем“.

Хорошо клееные образцы получили в лаборатории также Stöber и Klingern с помощью коллоидальной смолы.

Химическим реакциям нет более места в основном процессе проклейки. Они играют лишь побочную роль при уменьшении жесткости воды и нейтрализации полученным (благодаря гидролизу) NaHO остатка SO_4 , чем облегчается коагуляция смолы по удалении пептизирующего очень сильного катиона SO_4 ¹⁾.

Мы стоим перед необходимостью поставить крест на наших прежних химических представлениях, каких бы оттенков они не были.

Но я только-что высказал в предыдущем докладе свое убеждение, что причиной проклейки являются именно химические реакции. Отказаться от этого своего многолетнего убеждения я не могу без самой тщательной проверки новых работ и новых высказанных положений.

Римские юристы завещали нам очень мудрое правило: „Post hoc non est propter hoc“, т.-е. „после этого еще не значит — вследствие этого“. Это правило должно быть девизом и каждого серьезного натуралиста.

Маленький пример. В июне п. г. проф. Р. Klemm демонстрировал образцы бумаг, указывая известное вам влияние „Feuchterwärmung“ на проклейку бумаги ²⁾. Образцы ясно показывали, что только достигнув известной температуры и при наличии достаточной при этом влажности бумага становится клееною. До этого момента она остается неклееною. Большею частью только в области двух сушильных цилиндров происходит надлежащее „Frittung“ смолы и именно для различных сортов смолы в пределах 70—90° C. Всякое нарушение правильного хода сушки отзывается на этом „Frittung“ и, след., на клейности бумаги. Я с громадным интересом просмотрел бы эти образцы, но так же, как и теперь, вопрос остался бы для меня совсем не таким ясным, как для проф. Клемма.

Post hoc non est propter hoc. Разве одна только причина может обуславливать этот результат? Разве доказано, что именно это медленное и равномерное спекание смолы обусловило хорошую проклейку? Разве доказано, что именно эти трещинки, получающиеся при неправильной сушке, обуславливают малоклейность? Разве не могут эти трещинки и неправильное спекание наблюдаемой Клеммом смолы быть побочным явлением, мало влияющим на проклейку, которая, может быть, зависит совсем от другой причины, другой реакции между

¹⁾ Lorentz. W. Bl. 1922. №52, S. 4544.

²⁾ W. Bl. 1922. № 28, S. 2547.

волокном и смолой, optimum которой лежит также в пределах той же температуры и влажности? Появление этих трещин на грубых сгустках смолы, мало, может-быть, влияющей на основной процесс проклейки, лишь является сопутствующим показателем, что условия температуры и влажности в данном случае не совпали, а потому та, другая, основная реакция и не могла завершиться так, как должна при совпадении нормальных условий. Разве эти трещинки появляются, если бумага будет после прессов высушена на воздухе? А между тем в этом случае бумага остается малоклееною. Разве эти трещинки в твердой смоле закроются, если бумага будет матризирована? А между тем матризация и продолжительная вылежка совершенно исправляют малоклейность.

Я еще в предыдущем докладе обратил ваше внимание, что способность давать трещины свойственна только той смоле, которая почти непригодна для проклейки и которую мы оставляем неомыленною.

Вы видите на этом небольшом примере, сколько вопросов может возбуждать какое-либо наблюдение, не обставленное рядом систематических и всесторонних исследований, и насколько одна последовательность явлений еще не доказывает их взаимной зависимости.

С тем большей осторожностью следует отнестись к выводам и заключениям авторов новой теории, хотя, повторяю, их выводы, в отличие от предшествовавшей теории, основываются на значительном количестве хорошо проведенных работ. Все их предпосылки базируются на законах коллоидной химии, науки сравнительно молодой, где сами явления не достаточно изучены, и потому пользоваться этими законностями надо с очень большой осторожностью, так как произвольные допущения легко могут ввести нас в область, где невозможен никакой контроль и где ничто уже не сдерживает фантазии.

После нескольких замечаний относительно самого исходного материала мы рассмотрим образование смоляно-глиноземного осадка, а затем и вопросы фиксации его волокном, как они трактуются авторами коллоидной теории.

Начнем с исходного материала—канифóли.

Как слова проф. Schwalbe, что клеят только коллоиды, и его перечень клеящих материалов, так и теперь перечень R. Lorentz' а останавливают на себе наше внимание.

Канифóль, животный клей, глютин, растительные слизи, гумми, трагант, гумми-арабик, горный воск, вискоза, казеин, альбумин, крахмал, декстрин, млечный сок каучука, кремнекислота, гидрат глинозема—из всего этого списка, а его можно еще продолжить, только канифóль является действительно пригодным клеевым материалом для бумаги, а все остальные—ее суррогатами и притом плохими суррогатами. И не странно ли, что именно одна канифóль из всего этого длинного ряда и не является типичным коллоидом, к каким ее ошибочно причислил С. Schwalbe.

Абиетиновые кислоты прекрасно кристаллизуются, кристаллизуются и большинство их солей. Белый клей диффундирует через пергамент, при чем пергамент задерживает эмульсированную свободную смолу, посторонние примеси (углеводороды и др.) и сильно окисленные кислоты.

Во всяком случае, та часть канифоли, которая обладает наибольшей клеевой способностью, как я указал в предыдущем докладе, является не коллоидом, а кристаллоидом. Поэтому в вопросе проклейки можно говорить о канифоли, как коллоиде, только в смысле коллоидального раствора, как определенной степени дисперсности.

Отмечу также опыты F. Stöckigt'a и A. Klingner'a ¹⁾. В то время как с коллоидальными растворами канифоли и пихтовой смолы они уже при 0,5% смолы и 0,5% сернок. глинозема в бумаге получили хорошую проклейку, с кумароновой смолой (типичный коллоид) при 2%, ее и при 3% глинозема они имеют только плохую проклейку.

Не делая пока никаких выводов, отметим только, что взгляд на пригодность для проклейки только коллоидов ошибочен, и что, наоборот, кристаллоиды (настоящие абиетиновые кислоты) дают наилучший эффект.

Перейдем к техническому процессу проклейки. Здесь придется главным образом пользоваться работой R. Sieber'a, дающего пока наиболее богатый материал. ²⁾

Основую процесса, как сказано, является образование адсорбционных соединений: (смола—гидрат глинозема) и затем (смола—гидрат глинозема—волокно). Образование при избытке сернокислого глинозема свободной смоляной кислоты и основной глиноземной соли опровергается, равно как отвергается и самое образование смоляно-глиноземной соли.

Что касается первых, т.-е. свободной смолы и основной глиноземной соли, то здесь не остается никакого места для возражений. В обычных условиях не только смоляно-кислый глинозем, но даже смоляно-кислые соли кальция и магния оказываются чрезвычайно стойкими и не поддаются действию избыточного сернокислого глинозема.

R. Sieber брал свежесаженный смоляно-кислый магний, кальций и алюминий и обрабатывал их раствором сернокислого глинозема, определяя содержание и состав золы в осадке до и после его обработки. Результаты настолько показательны, что я приведу его таблицы полностью.

1. а. — Действие $Al_2(SO_4)_3$ на соли кальция и магния.

¹⁾ P. F. 1921 Fest-Heft. S. 56. —

²⁾ Работа R. Sieber'a читается не только с большим интересом, но и с наслаждением. Автор разбирает каждую отдельную деталь процесса, не оставляя таким образом неосвещенных мест. Что особенно выгодно отличает его работу от других, это его значительная объективность. Рассматривая процессы с определенной точки зрения—коллоидной химии, он не считает свои выводы абсолютными, не декретирует, а ждет дальнейших разъяснений.

Таблица 1. 1)

№	Употреблено.			Продол- жительность опыта.	В фильтрате.		Осадок после опыта золь 0/0.	В з о л е.		Темпера- тура реакции.
	Смоляно-кислое соедин.		Al ₂ (SO ₄) ₃ Al ₂ O ₃ гр.		Al ₂ O ₃ гр.	Ca O гр.		Al ₂ O ₃ 0/0.	CaO 0/0.	
	гр.	Золы Ca O 0/0.								
1	1,00	5,67	0,1635	5 час.	0,1520		4,66	3,05	6,95	На водяной бане.
2		5,60			0,1535	0,0236				
	Смолян. кисл. магний гр.	В ром золы Mg O 0/0.				Mg O гр.			Mg O 0/0.	
3	1,00	3,50	0,1635	5 час.	0,1632	0,00	3,27	0,00	3,27	Тоже.

1. б. — Другой опыт сделан более близким к практике. К 1, 0 гр. смолы в виде смоляно-кислого натра в одном литре воды прибавлен насыщенный раствор гипса до выделения осадка и затем 1 гр. серно-кислого глинозема в 50 к. с. воды. Раствор после некоторого стояния при частом помешивании подвергнут анализу.

Таблица 2 2).

№	Сернок. глинозем.		З о л ы.		
	Взято Al ₂ O ₃ 0/0	в фильтрате Al ₂ O ₃ гр.	После опыта в осадке 0/0.	Из них	
				Al ₂ O ₃ 0/0	Ca O 0/0.
1.	0.1635	0.1532	5.45	12.4	9.78
2.	0.1635	0.1576	5.38	15.1	8.88

Опыт показал, что при обычных условиях (в ролле) в образовавшемся осадке смоляноизвестковой соли при последующей прибавке сернокислого глинозема только 12—15% извести замещаются глиноземом.

При пятичасовом нагревании смоляноизвестковой соли при температуре около 100° С замещаются только 30,5% извести.

Смолянокислый магний даже при этой температуре не вступает в реакцию с сернокислым глиноземом.

II. — Действие Al₂(SO₄)₃ на смолянокислый глинозем.

Таблица 3 3).

№	Смолян. кисл. глиноз. гр.	Серно- кисл. глиноз. гр.	Продол- жительн. опыта.	Содержание золы		Al ₂ O ₃		Темпера- тура реакции.
				до обра- ботки.	после обработ.	взято гр.	в фильт- рате гр.	
1.	1.00	2.00	2 часа	4.720/0	4.700/0	0.274	0.270	18—20°
2.	1.00	2.00	12 "	4.780/0	4.700/0	0.274	0.279	

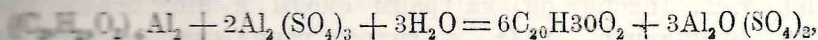
1) Z. u. P. 1921. № 7. S. 185.

2) Z. U. P. № 7. S. 185.

3) Z. U. P. 1921. № 5.

Такого образом, мы видим, что смолянокислый глинозем даже после 12-часовой обработки его избытком сернокислого глинозема не разлагается.

Реакция Вурстера:



в образовании свободной смолы и основной серноглиноземной соли, не существует ¹⁾.

Здесь вынимаются два последних камня из фундамента Вурстеровского здания. Нет свободной в Вурстеровском смысле смолы, кроме той, которая осталась неомыленной при варке клея, нет и основных серноглиноземных солей.

Вторым основным положением, лежащим во главе угла нового здания о проклейке, является отрицание в ней какой бы то ни было роли серноглиноземной соли.

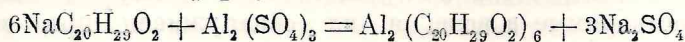
Странная судьба этого соединения. Вначале ему приписывалась главная роль. Вурстер заявил, что его совсем не существует в проклейке, так как тотчас по образовании в ролле он разлагается избытком глинозема. В конце 90 годов я нахожу его в громадном количестве в бумажной массе.

На конгрессе (1900 г.) Logan считает вопрос о смолянокислом глиноземе открытым. Позднее Фаст, Ремингтон признают не только его наличие при реакции, но и стойкость относительно избытка глинозема. Наконец, в настоящее время вновь отрицается его значение. На протяжении $\frac{3}{4}$ века мы видим волнообразную линию мнений признания и отрицания его значения. Уже одно это заставляет нас быть осторожными.

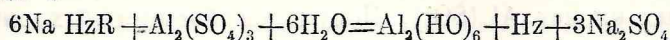
Lorentz отрицает даже возможность его образования в ролле в сколько-нибудь значительном количестве, так как для этого нужны молекулы или ионы смоляных кислот, а таковых по его словам почти не имеется; смола в ролле находится в форме крупных агломератов, более чем в 100 раз превышающих величину молекул и ионов.

R. Sieber высказывается в том же духе, но с присущей ему большей осторожностью.

Вместо известной формулы



он дает другую:



т. е., как результат реакции, является электроположительный гидрат

¹⁾ Dingl. Polyt. Journ. 1877 г., стр. 385, также Le collage et la nature du papier, стр. 30. Напомним, что Remington, Bowaek и Davidson также констатировали неразлагаемость смолянокисл. глинозема избытком сернокисл. глинозема. (J. Ind. Eng. Chem — 1911, 3). Проф. E. Heuser также не находит основной соли при осаждении смоляного натрового мыла эквивалентным количеством $Al_2(SO_4)_3$ (P. Z. — 1913 г., № 23).

глинозема и отрицательный золь смолы, которые и соединяются в одно адсорбционное соединение.

Известную растворимость смоляно-кислого глинозема в эфире Sieber также не считает доказательством существования этого соединения, т.к., говорит он, на грамм смолы в этом осадке имеется всего 40—50 миллигр. Al_2O_3 , то гидрат глинозема очевидно адсорбирован в виде мельчайших частичек, которые при растворении смолы также могут дать эфирный золь гидрата глинозема.

Значительно пониженную растворимость смоляно-кислого глинозема в эфире после высушивания осадка он объясняет тем, что при высушивании частицы глинозема соединяются в большие частицы, уже неспособные образовать золь, и тем, что он удерживает большие частицы смолы от растворения, соединяясь с ними в виде адсорбционного соединения.

Словом — смоляно-кислого глинозема не существует.

Если в дополнение к этому припомним работы Orioli, Wurster'a Remington' a, Schwalbe, то невольно должны признать, что смолянокислый глинозем является той осью, вокруг которой на протяжении десятилетий вращался вопрос о сущности проклейки, и тем более должны быть обоснованы положения новой теории, отрицающей самое его существование.

А между тем, где же фактическое обоснование этих положений? Мы их не находим.

Lorenz говорит, что в ролле нет молекул, а крупные конгломераты. Так ли это? Крупные конгломераты смолы, которые мы видим, отстаивая массу в стакане, или наблюдая обратную воду, есть уже позднейшее образование благодаря коагуляции смолы. Это то, что осталось уже после реакции смолы с волокном и $Al_2(SO_4)_3$, каковая происходит естественно при первой их встрече между собой.

Вначале же при разбавлении связанной смолы в ролле приблизительно в 800 раз мы, конечно, имеем сильно гидролизованный раствор, при чем, вероятно, почти весь Na находится в форме ионов, на что следует обратить внимание. Что касается смолы, то она также находится в форме золя и молекулярного раствора.

Говорят — смола нерастворима в воде. Опять утверждение, не подтвержденное опытом. Я утверждаю, что в канифоли есть смоляные кислоты, растворимые в воде; я их обнаруживал при выделении отдельных кислот из канифоли, приливая к водному раствору некоторых смоляных кислот $Al_2(SO_4)_3$. Получался объемистый хлопьевидный осадок, заполнявший весь стакан. Если некоторые из смоляных кислот обладают такою большою растворимостью, то нет оснований утверждать о полной нерастворимости других. При канифоли нужно не упускать из вида громадного значения подвергающейся реакции поверхности смолы.

В предыдущем докладе я показал, что канифоль, измельченная в мелкий порошок, разрушилась с выделением уксусной и др. кислот

в течение пяти лет в темноте, тогда как зерна в 3 м/м. и крупнее коллоидально существуют и в настоящее время после трехлетнего хранения на свету. В молекулярном состоянии (в растворе), как было показано, разложение начинается на солнечном свете моментально и заканчивается в 3—4 месяца.

Поэтому сравнивать растворимость в воде порошкообразной смолы и выделенной в виде высокодисперсной фазы едва ли оснований.

Наконец, мы не знаем, как велика разница в величине частиц смолы в виде высокодисперсной фазы и находящейся в растворе молекулы R. Sieber, выпуская спиртовой раствор смолы в воду, получил размеры частиц до 0.2μ , но какой размер имеют частицы смолы, высушившиеся благодаря гидролизу смоляного мыла, мы пока не знаем. Прозраком дисперсной фазы в коллоидальном растворе мы условно считаем 1.0μ , величину же молекулы смолы мы можем принять около 0.1μ , т. е., как видим, разница может быть ничтожной. При большой плотности молекулы вообще разница между дисперсной фазой и молекулой как будто сглаживается. В концентрированном растворе сахар начинает проявляться под ультрамикроскопом. Полимеризованные молекулы, по величине уже переставшие быть амикронами, тем не менее вступают в реакцию. К сожалению, наука, которую мы называем коллоидной химией, до сих пор была больше коллоидной физикой; химией она становится только теперь, но поворот в эту сторону уже ясно чувствуется.

Таким образом разница между высоко-дисперсным коллоидальным раствором и молекулярным может быть не так уж велика, а удельная поверхность коллоидальной смолы настолько велика, что мы вправе ожидать и переход значительной части абиетиновой кислоты в молекулярный раствор.

Какое количество смолы находится в ролле в форме коллоидного и какое—в виде молекулярного раствора; необходимо решить путем специальных опытов ¹⁾, но во всяком случае утверждение Lorentz'a не достаточно обосновано.

Другой реагент, также признаваемый новой теорией, в реакции в виде коллоидального раствора—это сернокислый глинозем. Оба раствора, находясь в виде золь должны образовать золь адсорбционного соединения.

Но такое предположение прежде всего расходится с практикой.

Практика признала пользу возможно большего разбавления смоляного мыла (возможно большая диссоциация и растворимость смолы в воде), но относительно сернокислого глинозема она предпочла обратный метод—возможно большую концентрацию раствора. Многие фабрики, особенно в Англии и Америке, предпочитают задавать глинозем в роллы кусками.

¹⁾ Такие опыты сейчас мною поставлены.

Благодаря указанному выше наличию значительного количества NaHO , установленному теперь отсутствию образования основных глиноземных солей, высокой концентрации глиноземного раствора и вследствие этого сграниценному району реакции до полного смешения растворов, возможны иные реакции, чем те, которые указаны существовавшими до сих пор формулами. Возможна промежуточная реакция—растворение выделившегося вначале от действия NaHO гидрата глинозема в избытке едкого натра и дальнейшее разложение полученного алюмината новым количеством $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$. Таким образом пока произойдет полное смешение растворов и глинозем действительно окажется в состоянии значительной диссоциации, до тех пор он имеет время и возможность реагировать с молекулярным раствором смолы, образуя смоляно-кислый глинозем.

Кашицеобразное состояние массы, среди которой происходят эти реакции, не допуская быстрого равномерного смешения растворов, делит всю зарядку ролла как бы на бесконечный ряд отдельных камер, в которых протекают эти реакции во всей их последовательности и постепенности.

Как мы видим, с теоретической стороны образование смоляно-кислого глинозема является вполне возможным и практические условия производства ему благоприятствуют.

Посмотрим теперь, насколько опытные данные говорят за или против образования смоляно-кислого глинозема.

Прежде всего, раз это адсорбционное соединение, то количество адсорбированного $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ должно сильно варьировать в зависимости от формы, величины поверхности выделяющейся свободной смолы, т.-е. в зависимости от разбавления раствора, от температуры реакции и от наличия и соотношения всех находящихся в растворе веществ.

Какое же соотношение между смолой и Al_2O_3 мы видим в получаемом адсорбционном соединении?

J. Remington находит в осадке 4,56% Al_2O_3
 А. Б. Фаст " "
 при избытке сернокислого глинозема в:

33,3%—5,69% "
 100,0%—5,14% "
 300,0%—5,30% "

E. Heuser при эквивалентных количествах смоляно-кислого натра и сернокислого глинозема. 5,45% "

R. Zieber, реагируя на раствор, содержащий 1 гр. смолы в виде смоляно-кислого натра, сернок. глиноземом в количестве

0,31 гр.	4,85%	"
0,31 "	4,80%	"
2,00 "	4,78%	"
2,00 "	4,85%	"
2,00 "	4,80%	"

И так бы вы не вели эту реакцию, вы всегда будете иметь осадок с содержанием Al_2O_3 в этих пределах.

Примечный раз я привел вам исчерпывающий ряд констант канифоли. Из него вы усмотрите, что для Американской марки Н кислотное число колеблется в значительных количествах. Если мы пересчитаем эти кислотные числа на Al_2O_3 , то найдем, что соответствующие сорта должны содержать след. количества глинозема:

	SZ	Al_2O_3	в осадке:	
Марка Н	{	175,5	5,23	%
		174,0	5,19	%
		165,0	4,92	%
		160,0	4,77	%

Вы видите, что все результаты опытов, произведенных разными исследователями в разных странах, не выходят из пределов, dictated кислотностью *одной и той же марки*, но разного получения.

Если же мы возьмем данные одного и того же автора, т.-е. приведенные с одним и тем же сортом канифоли, то можно сказать, что реакция течет вполне по стехиометрическому закону.

Анализы R. Sieber'a являются прямо образцовыми для количественных определений состава органических солей. При колебаниях в количестве осаждающего реагента, равном семикратному, он все-же получает вполне тождественные результаты. Колебания в 0,03% от средней величины—это результат самых точных определений, недоступный для рядового аналитика.

Обратите внимание, что, как было указано в предыдущем докладе, мы имеем дело не с одной определенной кислотой, а с целым рядом чрезвычайно разнообразных кислот и с примесью даже различных химических соединений. Ожидать при этом таких результатов, какие получил Sieber, было даже невозможно, и нужно быть сильно увлеченным предвзятою идеею, чтоб притти к выводу относительно адсорбционного соединения.

Не только реакция глинозема $Al_2(SO_4)_3$ с смолянокислым натром, но и реакция его с белым клеем в том же разбавлении, также произведенная R. Sieber'ом и притом при различных количествах свободной смолы, совершенно определенно указывает на наличие химического соединения—смоляно-кислого глинозема, а не адсорбционного соединения с варьирующим в зависимости от различных условий опыта содержанием Al_2O_3 .

Он брал раствор смоляно-кислого натра с различным от 40 до 88% содержанием свободной смолы, осаждая его различным количеством глинозема. Глинозем брался от 2 до 40-кратного количества по отношению к требующемуся по расчету для разложения смоляно-натровой соли.

Результаты опыта показаны в нижеследующей таблице, к которой мною добавлена графа 5-я, показывающая количество золы, которое

должно быть по расчету, исходя из предположения, что реагирует только связанная смола, а находящаяся в суспензе (шарики белого клея) свободная смола ни химически, ни адсорбционно не реагирует с глиноземом.

Таблица 4.

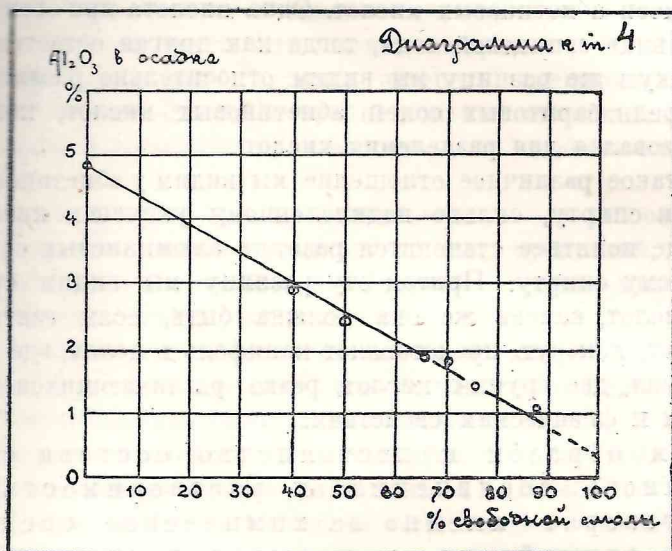
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.										
										№	Смолы.	Свобод. смолы %	Серн. к-сл. глиноз. гр.	Зола по расч. %	Найд. зола в осадке. %	Употреблено.		Найдено в фильтрате.	
																Al ₂ O ₃ гр.	SO ₄ гр.	Al ₂ O ₃ гр.	SO ₄ гр.
1			0:0	2.88	2.90	0.060	0.198	0.030	0.199										
2		40	1.00		2.85	0.120	0.395	0.089	0.394										
3			2.00		2.90	0.240	0.790	0.212	0.795										
4			4.00		2.70	0.480	1.580	0.458	1.586										
5	1.00	50	2.00	2.40	2.40			0.210	0.786										
6		65	2.00	1.68	1.91	0.240	0.790	0.219	0.796										
7		70	2.00	1.44	1.86			0.219	0.794										
8		75	2.00	1.20	1.39			0.223	0.779										
9		88	2.00	0.58	1.15			0.228	0.787										

Сравнивая графы 5 и 6, мы видим, что до содержания 50% свободной смолы данные анализа вполне совпадают с расчетом. Только свыше этого % свободной смолы (чего на практике не бывает), замечается небольшое возрастающее под конец отклонение от нормального стехиометрического течения реакции. Если припомним, как я указывал еще в первом докладе, что содержание „нормальных“ смоляных кислот в канифоли составляет именно около 50%, то данные R. Sieber'a получают еще новое освещение. Аномалия получается и возрастает тогда, когда и часть „нормальных“ кислот остается не омыленной и выделяется в форме суспензии. Причина аномалии может быть заключается в том, что эти сильно действующие активные кислоты при выделении их из мыла, получают в небольшой части в форме настолько мелко-дисперсной, что получают возможность реагировать с глиноземом.

В обычных условиях—не выше 50% свободной смолы, суспендированная смола не реагирует и не адсорбирует глинозема, а следовательно, не образует на своей поверхности глиноземных колпачков (Schwartz-Silva).

В диаграмме, составленной R. Sieber'ом на основании этих опытов, такое следствие выясняется особенно наглядно.

На оси абсцисс отложены % свобод. смолы, а ординаты показывают % Al_2O_3 в осадке. Мы видим, что связанная смола, выпадая в осадок, содержит 4,8% Al_2O_3 , а свободная (100%), за исключением упомянутой выше аномалии, совсем не поглощает глинозема ¹⁾.



Химические свойства получаемого смоляно-кислого глинозема также вполне понятны, если мы припомним свойства канифоли и составляющих ее смоляных кислот.

Они, как мы видели, различны между собой, легко переходят в другие изомеры, легко изменяются на воздухе и от действия света. Естественно, что все эти свойства сохраняются в большей или меньшей степени и у их солей. Часть Al-солей сохраняет свою растворимость и после высушивания при хранении, другая же при этом изменяется и перестает быть растворимой в эфире. В спирте смоляно-глиноземные соли на холоде не растворимы, но при кипячении некоторые из них растворяются, другие нет. Посмотрите, как близки между собой количества растворимых в спирте глиноземных солей при канифоли даже различного происхождения. У R. Sieber'a перешло после 5-часового кипячения в раствор 60,5% взятого количе-

¹⁾ Пунктирное продолжение линии дополнено мною. Л. Ж.

ства ¹⁾ смоляно-глиноземной соли, у Heuser'a ²⁾ — 58,6%. При повторении обработки спиртом, как у Sieber'a, так и у Heuser'a ничего более в раствор не переходило, 39,5% — у Sieber'a и 41,4% — у Heuser'a составляли, очевидно, нерастворимые в спирте Al-соли.

Такое различие в растворимости алюминиевых солей смоляных кислот вполне естественно. Даже среди нормальных абиетиновых кислот ³⁾ мы имеем два изомера, отличающиеся между прочим и растворимостью их свинцовых солей в спирте, сильно подкисленном уксусной кислотой.

Это различие так велико, что им можно пользоваться для разделения этих кислот, прибавляя уксусно-кислый свинец к спиртовому раствору смеси абиетиновых кислот. Одна кислота при этом выпадает в осадок в виде свинцовой соли, тогда как другая остается в растворе. ⁴⁾ Такую же разницу мы видим относительно растворимости в спирте и среди баритовых солей абиетиновых кислот, которыми я также пользовался для разделения кислот.

Если такое различное отношение мы видим у абиетиново-свинцовых солей к спирту, сильно подкисленному уксусной кислотой, то, конечно, еще понятнее становится разница алюминиевых солей к неподкисленному спирту. Притом эту разницу мы видим среди нормальных кислот, какова же она должна быть, если взять полную смесь кислот, каковую представляет канифоль в целом, где мы имеем, как я показал, две группы кислот, резко различающихся по своим химическим и физическим свойствам.

Таким образом и постоянство состава смоляно-глиноземного соединения и растворимость его в спирте говорят именно за химическое соединение, и против случайного, с неопределенным составом адсорбционного соединения.

То же подтверждают и физические свойства этого соединения.

R. Sieber и др. авторы полагают, что здесь два золь смолы и глинозема в форме высоко-дисперсной фазы соединяются, образуя сложный золь (смола—глинозем), который затем и коагулируется. Но ведь в опытах, как проф. Heuser, а, так и R. Sieber, а при приливании глинозема по каплям и не может образоваться этого высоко-дисперсного золь глинозема, вплоть до выпадения всего смоляно-глиноземного соединения. Тогда только избыток против требующегося для реакции глинозема, в зависимости от его количества, может образовать более или менее дисперсный золь. Но тогда уже нет в растворе золь смолы — нечего коагулировать.

¹⁾ Z. u. P. 1921. № 5, S. 140.

²⁾ Heuser u. Nauels P. Z. 1913. № 23.

³⁾ Нормальными я называю кислоты, растворимые в петролейном эфире и не имеющие эфирных чисел.

⁴⁾ Ср. также Tschirch: „Die Harze und die Harzbehälter“ S. 654 u. 658.

В противоположность коллоидным реакциям эта реакция идет моментально и не зависит от концентрации.

Также в физических представлениях новой теории царит полная неискренность, обусловленная в значительной степени тем, что авторы не хотят оторваться от представлений своих предшественников и вместо того, чтобы провести резкую грань между старыми и новыми представлениями, отмежеваться от старых воззрений, оказавшихся мертвыми и бесплодными, и резкими гранями и углами выкристаллизовать собственные представления, они стараются засыпать трещину между старыми и новыми представлениями, перекинуть мосты, чтобы не оторваться друг от друга. Это мы видели ранее у Швальбе и отчасти у Клемма, когда они старались затереть трещинки основной Вурстеровской теории. Это было вредно раньше, так как задерживало развитие теории и практики производства, и в особенности вредно теперь.

Мир старых и мир новых представлений — это два совершенно различных мира. Мир грубых осадков, грубых суспензий, больших агрегатов, крупных коагуляций — и с другой стороны — мир высокодисперсных частиц, невидимых глазу.

Нельзя представления, годившиеся для первых, переносить на второе. Когда R. Lorentz признает, что большое развитие наружной поверхности (т.-е. высокая степень дисперсности. Л. Ж.) есть самое существенное для проклейки, ¹⁾ а на другом столбце той же страницы говорит о роли сернокислого глинозема — „Wirkt als Flockungsmittel, es vergrößert die kolloide Harzzerteilung, es verdichtet das Harzsuspensoid zu gröberdispersen Harzflockien, es koaguliert das Harzhydrosol“, и далее поясняет, что если бы степень дисперсности осталась в роли коллоидных размерах, то большая часть смолы ушла бы в водную и не было бы возможности сплавиться отдельным частицам в сплошной слой (Zusammenfritten zu lückenlosen Häutchen), то становится ясным, что он недооценил значение этого мира субмикронной, что старый обманчивый фонарь все еще сбивает с дороги даже лиц, почувствовавших твердую почву под ногами.

Теоретические выводы еще не претворились для него в ясные реальные представления.

Как на экране кинематографа, когда вы с напряженным интересом ждете дальнейшего развития жизненной, реальной правды, вдруг эта реальная обстановка начинает тускнеть, а на ее месте выступает мираж каких-нибудь прежних кошмарных воспоминаний героя, точно также, вчитываясь в эти прекрасные новые работы, когда вы ждете выяснения роли этих невидимых субмикронных, основанной

¹⁾ W. VI. 1922 г. № 52, стр. 4543. То же утверждение у Sieber'a Z u. P 1921, № 3.

именно на их особенных свойствах, вместо этого снова выступают невымываемые грубые осадки. Невольно спрашиваешь себя, неужели-же эти субмикроны понадобились только для того, чтобы назвать смоляно-кислый глинозем адсорбционным смоляно-глиноземным соединением?

Вторую задачу глинозема Lorentz видит в продолжительном сохранении проклейки.

Вспоминая заботу Вурстера о разделении частичек смолы глиноземом в предупреждение ее от сплавления и Schwalde—с его глиноземным чехлом на частицах смолы, он говорит, что оба взгляда могут быть верными, но что к ним он добавляет еще третье положение—это влияние положительного гидрата глинозема, связывающего два отрицательных коллоида: волокно и смолу.

Если мы спросим себя, что же нового является в воззрении Lorentz'a, то придется признать — только номенклатура. Та же забота Dr. A. Bock'a и P. Klemm'a о величине частиц смолы в предупреждение их вымывания из пор бумаги, и на ряду с глиноземными чехлами на смоле — глиноземно-смоляные чехлы на волокне, чтобы не получалось трещин на частицах смолы при хранении бумаги и при расслаивании двух отрицательных коллоидов волокна и смолы, в случае если бы глинозем был заменен свободной кислотой или менее активным катионом (Ca, Mg).

Появились эти трещинки, и чернила сквозь них проникнут насквозь.

Глинозем является, таким образом, связующим клеем (Elektrostatisches, Klebmittel) между волокном и слоем смолы (Parzkruste), предохраняющим их от расслаивания, и как результат—появления трещин.

Сущность процесса сводится к получению грубых осадков, не вымываемых из пор между волокнами и образующих сплошной смоляной чехол на волокнах. Прежде, не говоря ни о диссоциации, ни о зольях, попросту осаждали сернокислым глиноземом, и спор шел только о том, представляет ли получаемый осадок смоляно-кислый глинозем или свободную смолу. Теперь же высоко-дисперсная фаза привлечена только для того, чтобы, образовав те же грубые осадки, придать этим осадкам способность приклеиваться к волокну благодаря большому положительному заряду, придаваемому им золем глинозема.

Таково представление R. Lorentz'a, как оно им изложено в его докладе О-ву Цел. и Бум. химиков и инженеров ¹⁾.

R. Sieber выражается с большою осторожностью, но и у него мы не находим оценки значения грубых суспензий клеевых материалов и в противоположность им — высоко-дисперсной фазы, получающейся вследствие гидролиза их солей. Не видно яркого, отчетливого представления о свойствах этих микро-частиц, обуславливающих проклейку. Так, указав на малое число частиц, Al_2O_3 , адсорбированных

1) W. Bl. 1922. № 52. 4545.

... смолой (40—50 мгр. на 1 грамм смолы), он объясняет ... растворимости в эфире смоляно-глиноземного соединения ... тем, что эти частицы Al_2O_3 при высушивании ... и соединяются между собою в большие, уже не способные образовывать золя.

Приняв указанное весовое соотношение (4.6—5.7% Al_2O_3), удельные веса и, наконец, адсорбционные силы, едва ли можно сделать такое допущение.

Но если представления авторов о самом процессе проклейки и не обладают определенностью и стройностью, часто даже противоречивы, но зато их работы по исследованию состояния клеевых материалов в водном растворе, их устойчивости в зависимости от тех или иных влияний — являются громадным вкладом в вопрос изучения смольной проклейки и послужат частью основой, частью необходимым и справочным материалом для дальнейших исследований всех, интересующихся данной областью.

Так, значение жесткости воды, вернее — солей, ее обуславливающих, в исследовании Sieber'a выяснено настолько определенно, что уже теперь дает необходимые указания для практики.

Оказывается, что нейтральное смоляное мыло реагирует быстро, смола коагулируется и, следовательно, теряется для проклейки; наоборот, при значительном содержании свободной смолы ¹⁾ этот процесс коагуляции завершается иногда через 5—12 часов, за каковой промежуток времени как молекулярная, так и коллоидальная смола успеют закончить все свои реакции с волокном и глиноземом прежде, чем они попадут на сетку машины.

Магнезиальные соли оказываются более вредными, чем известковые. Данные настолько интересны, что я позволю себе привести таблицу Sieber'a целиком.

№	С о л и (Härtesalze).	Жесткость в немецк. градусах.	Нейтральное смоляное молоко.	Молоко с содерж. 40% свободной смолы.		
1.	CaCl ₂	5	Никакого осадка	Никакого осадка.		
2.		10			Выпадает через 2 часа.	
3.		15			Осадок тотчас выпадает.	” быстро.
4.		20			” ”	” тотчас.
5.	CaHCO ₃	10	Осадок выпадает слабо.	Никакого осадка.		
6.		15			” вып. через 1/4 часа.	Выпадает через 12 ч.
7.		20			” быстро.	” ” 5 ч.
8.	MgCl ₂	10	Выпад. тотчас.	Слозь лишь через 10 ч.		
9.		20			Выпад. быстро.	
10.	MgHCO ₃	5	” ”	” ”		
11.		10			” ”	” ”
12.		20			” ”	” ”

¹⁾ Несомненно это обстоятельство также было одной из причин, способствовавших быстрому распространению предложенного Вурстером белого клея.

Мы видим, какую разницу оказывает состава производственной воды и степень ее жесткости. Теперь становятся понятны те разногласия, какие происходили в течение нескольких десятилетий (в частности на Парижском конгрессе) по поводу влияния жесткости воды на проклейку. Все дело заключалось, повидимому, в том, какую воду и какой клей имели авторы у себя под руками.

Если соли жесткости способствуют быстрой и вредной коагуляции смолы, то, с другой стороны, имеются факторы, как отметил Sieber, удерживающие суспендированную смолу в жидкости. Таковы получающиеся благодаря гидролизу гидроксильные ионы, также ионы органических кислот ¹⁾ и эмульсоиды, например—животный клей, жиры, и масла ²⁾.

Так же основательно прослежено действие различных солей для выделения смолы при проклейке. Доказано, что (как и при других случаях коллоидной химии) валентность осаждающего металла имеет главное значение. Одновалентные (NaHSO_4) осаждают весьма слабо, требуется значительное количество осадителя, двухвалентные Ca и Mg —соли уже лучше, и лучше всего трехвалентный глинозем [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. Этим, вероятно, будет положен конец многолетним исканиям других солей для замены глинозема в качестве осадителя. Исследовано также значение концентрации осаждающей соли. Обнаружена типичная периодичность в степени осаждения (Schwellenwert) в зависимости от концентрации осадителя.

Так если на 1 гр. смолы в растворе взять:

	128	частей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18$ аг, то получаем почти полное осаждение			
при	64	"	"	"	почти полное "
"	32	"	"	"	полное "
"	16	"	"	"	частичное "
"	8	"	"	"	" "
"	4	"	"	"	" "

¹⁾ В защитном характере некоторых присутствующих в канифоли органических кислот я убедился при диализе белого клея.

Обнаружить присутствие хлорофила в клее мне удалось только благодаря тому, что, когда значительная часть кислот диффундировала сквозь перепонку диализатора, находившаяся в суспензе хлорофил вынал в осадок и мог быть собран.

²⁾ Что касается защитного действия жиров и масел, то я пока высказался бы только за животные и растительные жиры и масла. Известно что в находящейся в дереве смоле только немного более половины имеется смоляных кислот,—остальное—растительный жир и жирные кислоты. При вытекании живицы, % жиров несомненно сильно падает, но едва ли можно сомневаться, что они все-таки имеются и следоват. переходят в канифоль и могут служить в качестве защитного коллоида. Но относительно минерального масла у меня есть отрицательный опыт. На одной ф-ке я не мог получить клея с высоким содержанием своб. смолы, пользуясь для разводки отстоявшейся и профильтрованной конденсационной водою от паровых машин. Смола коагулировалась. Только когда конденсационная вода была заменена свежеею, разводка пошла нормально. Хотя возможно, что присутствовавшие в конденс. воде масло, благодаря работе машин, имело уже положительный заряд. Также действовало и масло, отжатое из тряпки, служившей для обтирки машин.

концентрация	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 18 aq,	получаем	частичное осаждение	полное	осаждение
0,001	"	"	"	"	"
0,002	"	"	"	"	"
0,003	"	"	"	"	"
0,004	"	"	"	"	"
0,005	"	"	"	"	"
0,007	"	"	"	"	"
0,008	"	"	"	"	"
0,010	"	"	"	"	"
0,015	"	"	"	"	"
0,020	"	"	"	"	"
0,030	"	"	"	"	"
0,040	"	"	"	"	"
0,050	"	"	"	"	"
0,060	"	"	"	"	"
0,070	"	"	"	"	"
0,080	"	"	"	"	"
0,090	"	"	"	"	"
0,100	"	"	"	"	"
0,150	"	"	"	"	"
0,200	"	"	"	"	"
0,300	"	"	"	"	"
0,400	"	"	"	"	"
0,500	"	"	"	"	"
0,600	"	"	"	"	"
0,700	"	"	"	"	"
0,800	"	"	"	"	"
0,900	"	"	"	"	"
1,000	"	"	"	"	"

Таким образом, при громадном разнообразии концентрации от 0,001 части на 1 часть смолы мы имеем только в трех случаях полное осаждение.

При другой концентрации смолы в растворе получится естественно сдвиг этих точек полного осаждения. При солях Са или Mg получается также периодичность. Понятно, какое громадное значение имеет концентрация и количество взятого глинозема для проклейки. Бесплодность попыток некоторых мастеров при случаях малоклейки исправить ее прибавлением громадного количества глинозема становится вполне ясною.

Было испытано R. Sieber'ом влияние на осаждение смолы той формы, в какой находится гидрат глинозема при встрече со смолою. Оказалось, что в форме коллоидального раствора гидрат глинозема проявляет несравненно большую адсорбционную способность, чем осажденный обычным путем и тщательно промытый осадок гидрата глинозема, что, конечно, вполне понятно, так как в первом случае мы имеем электролитическую адсорбцию гидрата высокой степени дисперсности, тогда как во втором—только физическую адсорбцию очень грубого осадка с малоразвитою поверхностью.

Наконец, подверглись изучению и взаимоотношения между волокном, смолою и глиноземом, долженствовавшие дать ключ к пониманию самого процесса проклейки.

R. Sieber констатировал, что не только грубая суспензия свободной смолы (смоляные шарики белого клея), но и свободная смола размеров, близких к коллоидальным (различима только под ультрамикроскопом) слабо адсорбируется волокном (из фильтровальной бумаги), не давая ни малейшей проклейки¹⁾.

1) Падает еще одно из предположений Вурстера о процессе проклейки свободною смолою, выделенною избытком глинозема.

Волокна обычных полумасс также адсорбируют по Sieber'у „минимальные“ количества¹⁾ свободной смолы. Так 100 гр. волокон поглотили след. количества смолы:

Хлопчатобумажное.	0,145 гр.
Сульфит-целлюлоза 1.	0,13 „
„ „ 2.	0 09 „
Натронная целлюлоза.	0,18 „
Древесная масса 1.	0,16 „
„ „ 2.	0,12 „

С размотым волокном адсорбция, как и следовало ожидать, идет дальше. Так размотая масса в тех же условиях поглотила:

Хлопчатобумажная.	0,41 гр.
Сульфит-целлюлоза.	0,56 „

Таким образом, мы видим, что без глинозема даже коллоидальная смола в водном растворе *в условиях ролной обработки* не дает никакой проклейки — чернила расплываются (Tinte läuft aus).

Если волокно фильтровальной бумаги до прибавления свободной смолы обработать $Al_2(SO_4)_3$, и затем тщательно отмыть избыток глинозема, то количество фиксированной смолы по сравнению с непротравленным волокном значительно увеличивается, но получающаяся таким образом проклейка все таки оказывается минимальной. При замене фильтровальной бумаги целлюлозой проклейка получалась слабая; даже при целлюлозе, показавшей в данных условиях наибольшую адсорбцию, чернила на полученной из этой целлюлозы бумаге хоть и очень мало, но все-таки расплывались.

Адсорбция волокном гидрата глинозема из диссоциированного раствора $Al_2(SO_4)_3$ оказалась для волокон различного происхождения и обработки, также как и для свободной смолы, различной, как показывает след. таблица Sieber'a.

Волокно.	Взято гр.	Продолжит. опыта.	Поглощено волокном.		
			Al_2O_3 гр.	% от взятого количества.	SO_4 гр.
Сульфит-целлюлоза немолотая.	$Al_2O_3 = 0,654; SO_4 = 1,776$	1/2 часа	0,153	23,40%	—
		5 „	0,159	24,30%	0
Сульфит-целлюлоза молотая.	$Al_2O_3 = 0,654; SO_4 = 1,776$	24 „	0,161	24,60%	—
		24 „	0,182	35,80%	0
Древесн. масса немолотая.	$Al_2O_3 = 0,654; SO_4 = 1,776$	1/2 „	0,076	11,50%	—
		5 „	0,096	14,50%	0

¹⁾ В случае химического соединения с волокном я не назвал бы эти количества — минимальными.

Разницу между адсорбцией целлюлозы и древесной массы можно, пожалуй, объяснить большей поверхностью волокон целлюлозы, т. к. в древесной массе не все клеточки изолированы друг от друга. При адсорбции целлюлозы к электрической адсорбции, очевидно, присоединяется и чисто коллоидная, благодаря более развернутой наружной поверхности. И еще надо отметить, что опыт подтвердил выводы Sieber и Robsahm в отношении SO_4 : таковая волокном не фиксируется и остается сполна в растворе.

Наконец, всеми авторами были выполнены и опыты проклейки коллоидальной свободной смолой, производя осаждение ее коллоидальной глиноземом, при чем Sieber получил удовлетворительную проклейку при 1,2% смолы, а Stöckigt и Klingner — даже при 0,5% смолы в массе, т. е. при количествах, значительно меньших, чем употребляемых на практике.

Разминуя все вышесказанное, приходится еще раз подтвердить, что такое течение направило исследовательскую мысль к более серьезному и глубокому, чем ранее, изучению происходящих в роле процессов проклейки, благодаря чему уже теперь мы получили богатый экспериментальный материал, который окажет громадную пользу всем интересующимся этим все еще загадочным вопросом.

Самая же сущность явления, благодаря которой смачивающееся мгновенно волокно после известного ряда операций становится несмачивающимся и образованные этими волокнами каналы — антикапиллярными, остается попрежнему темной.

Осторожный, вдумчивый, наиболее научно подходящий к вопросу R. Sieber высказал лишь гипотезу, на которой не настаивает, указывая, что требуются еще новые и новые исследования. Более положительно высказываются Stöckigt и Klingner и, наконец, с полной уверенностью R. Lorentz. Но чем больше уверенность авторов, тем более далеки они от истины, тем более нереальны их представления о проклейке.

Вероятно, многие, как и я, получали хорошую проклейку, задавая сначала глинозем, а потом уже клей. Где же здесь несомненность утверждения: сначала — (смола-глинозем), а затем — (смола-глинозем-волокно)? Не только Conradin, но также, вероятно, многие, как и я, в течение нескольких дней клеили, осаждая клей серною кислотой вместо глинозема.

Где же здесь этот „elektrostatichesches Klebmittel“ — глинозем?

„Электростатическое отталкивание“, неизбежное по Lorentz'у при отсутствии этого Klebmittel между волокном и „смоляным чехлом“ (Harzkruste) на нем, благодаря чему трещины проникают в образовавшиеся трещины, является представлением и грубым¹⁾ и противоречащим только что приведенной практике проклейки.

1) Самая мысль о трещинах на субмикронах является результатом неясных представлений автора. Если-бы даже такие трещины могли существовать, то потребовались-бы десятки атмосфер давления, чтобы вогнать в них жидкость.

На предыдущем докладе я имел честь показать вам образцы, проклеенные в лаборатории без электростатического клея: а—свободными и б—связанными смоляными кислотами, причем вы могли видеть, что образцы с 9.0% свободной смолы оказываются слабее проклеенными, чем образцы с 0.9% связанной смолы, т.е. смоляные кислоты с эфирными числами клеят в данных условиях в 10 раз слабее, чем нормальные кислоты.

Сейчас я представляю вам те же образцы, но на них вы увидите помимо двух косых штрихов и кляксов, которые вы видели прошлый раз, еще по три ряда поперечных штрихов по три линии в каждом ряду. Эти поперечные штрихи¹⁾ нанесены уже после того доклада, чтобы показать изменение проклейки при десятилетнем хранении испытываемой бумаги.

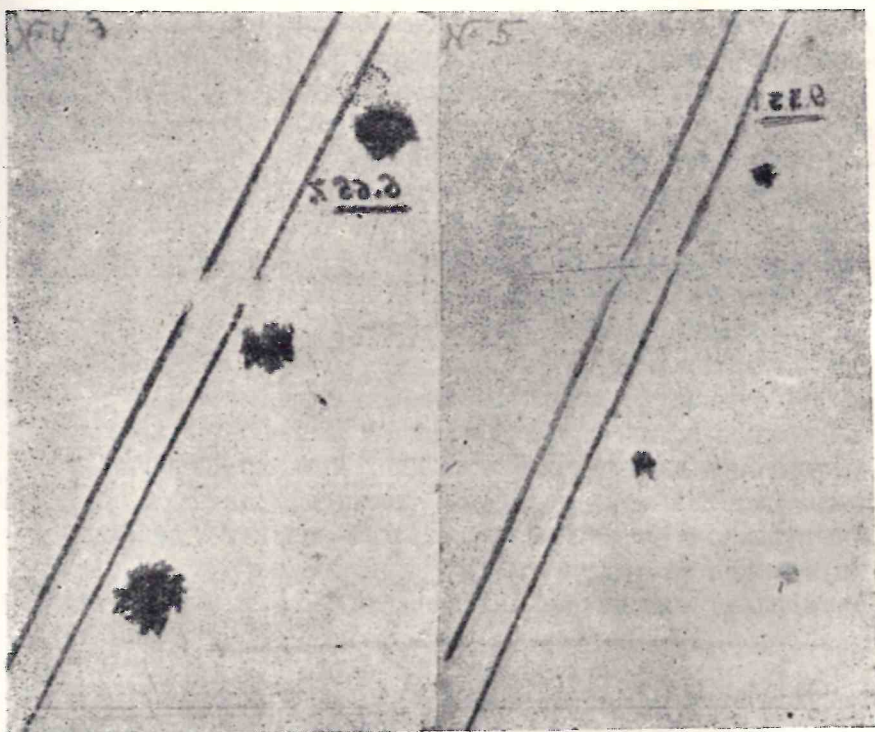
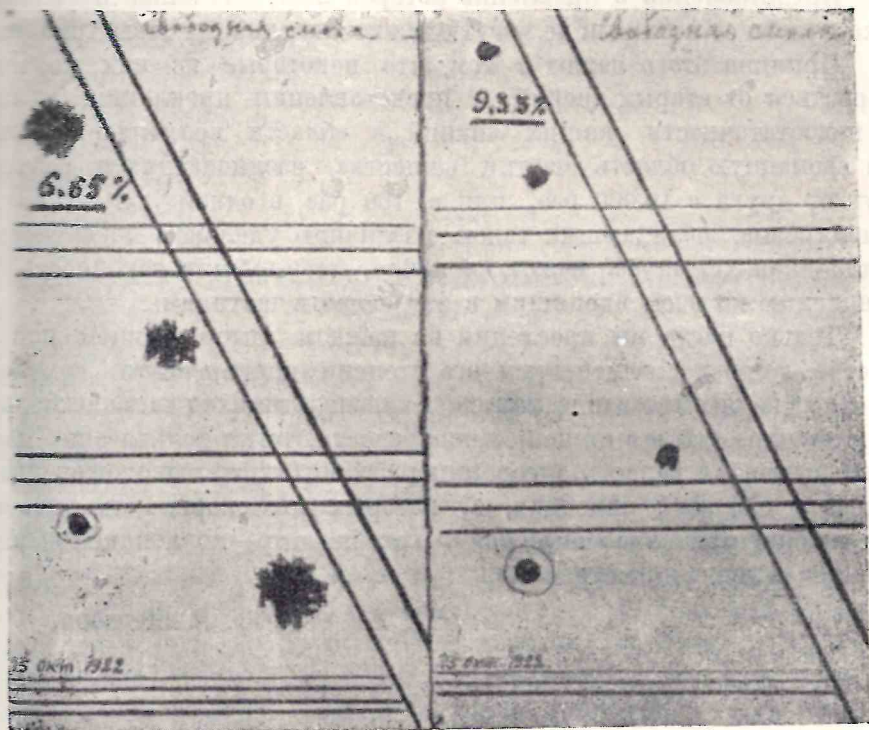
Мы видим, что бумага не только не потеряла свою проклейку, в течение истекших десяти лет, но, наоборот, бумаги, проклеенные свободной смолой, из неклеенных обратились в настоящее время в хорошо клеенные.

При отсутствии электростатического клея они не только не расслоились и не образовали вредных трещин, как следовало бы по Lorentz' у, но, наоборот, почти неклеющие смоляные кислоты с большими эфирными числами каким-то таинственным путем образовали с волокном соединение, обладающее физическим свойством—не смачиваться водными растворами.

Обращу ваше внимание на указанное еще в первом докладе чрезвычайно легкое и быстрое изменение канифоли в состоянии очень мелкого раздробления. Здесь мы имели как раз полную возможность такого изменения, притом за такой долгий период времени. Мы должны были ожидать полного изменения канифоли („самоокисления“—прежних авторов), перехода ее в неклеющее состояние, а мы, наоборот, видим восстановление ее клеящей способности. Чем же объяснить во-первых—такую стойкость, проявленную молекулами смоляных кислот при опыте, и во-вторых—их способность так радикально изменить свое взаимоотношение с волокном?

Я думаю, что представление о грубой физической адсорбции такого объяснения ни в том, ни в другом вопросе не даст. Только химическое соединение с волокном, в котором, как во всяком химическом соединении, каждая входящая в состав нового соединения молекула теряет свою индивидуальность, образуя вещество с новыми физическими и химическими свойствами и способное к новым реакциям и новым внутримолекулярным перегруппировкам, только такое соединение и изучение его свойств и реакционных способностей могут служить нам Ариадниною нитью в этом сложном лабиринте проклейки.

1) Чтобы устранить сомнения в возможности влияния чернил, штрихи были нанесены разными чернилами: верхние ряды чернилами A. Leonhard (Normal Tinte Klasse I), средние—также нормальными, но от L. Schopper' а и наконец нижние—простым водным раствором нигрозина.



Представления о проклейке авторов нового течения повидимому пока далеки от истины и не могут служить нам такою нитью Ариадны.

Причина этого лежит в том, что некоторые из них не могут оторваться от старых теорий и представлений проклейки, а затем в недостаточности наших знаний в области коллоидов. Охватывая громадную область частиц вещества, различающихся размером друг от друга в 10.000 раз, или в 100 раз в одной только группе сумбикронов, обладающих такою различною удельною поверхностью, коллоидная химия не может, конечно, дать общих закономерностей по отношению ко всем входящим в эту область частицам.

Только когда мы проследим на каждом интересующем нас веществе, в связи с изменением его степени дисперсности, изменение его химических и физических свойств, являющихся в значительной мере функциями его степени дисперсности, тогда только еще достаточно туманная область адсорбции разъяснится, и мы сможем разбираться в сложных явлениях, от которых мы скорее отмахиваемся, чем их действительно выясняем, говоря: это — коллоидное явление, или это — коллоидная реакция.

Проф. Л. Жеребов.