

ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГИ и МАТЕРИАЛОВ.

Количественное определение древесной массы в бумаге химическим путем

по Cross, Bevan и Briggs'y.

Сообщение Государственной материало-испытательной станции в Берлин-Далеме
Dr. Kogn. «Zell. u. Pap.», 1927, № 7.

О составе бумаги по волокну обычно судят по картине ее строения под микроскопом. Этот метод дает только приблизительные данные, которые, однако, тем точнее соответствуют действительности, чем опытнее наблюдатель. Для замены субъективного микроскопического исследования аналитическими способами было предложено много химических методов в особенности для количественного определения древесной массы в бумаге, состоящей из смеси массы и целлюлозы¹⁾. Из этих способов ни один, однако, до сего времени не получил широкого распространения. Способ Cross, Bevan и Briggs'a²⁾, основанный на определении степени поглощения флороглуцина, был подвержен на испытательной станции в Берлин-Далеме д-ром Когн'ом всестороннему исследованию.

Способ состоит в следующем:

А. Приготовление необходимых растворов:

- 1) 5,0 г чистого флороглуцина, растворенного в 1.000 куб. см разбавленной соляной кислоты (уд. вес 1,06);
- 2) 2 куб. см формальдегида (40%) в 1.000 куб. см разбавленной соляной кислоты (уд. вес 1,06).

В. Выполнение опыта.

2 грамма воздушно-сухой измельченной бумаги высушиваются при 100°, точно взвешиваются и вкладываются в колбочку с 40 куб. см раствора флороглуцина (A1). Содержимое закрытой пробкой колбочки хорошо встряхивается и оставляется в ней на несколько часов, лучше всего на ночь; затем жидкость фильтруется через поставленную в горлышке воронки хлопчатобумажную пробку. Для титрования раствором формальдегида (A2) берутся 10 куб. см фильтрата, разбавляются 20 куб. см соляной кислоты удельного веса 1,06 и нагреваются до 70°. Прибавление титровальной жидкости производится сначала по 1 куб. сантиметру; после каждой прибавки ждут две минуты и пробуют нанесением капли жидкости

¹⁾ Ср. Herzberg, Papierprüfung, 5-е изд., стр. 117.

²⁾ «Chem. Zeit.» № 58, 1907, стр. 725 и «Pap. Zeit.» № 101, 1907, стр. 4479.

на газетную бумагу, имеется ли еще свободный флороглюцин, что обнаруживается по образованию красного пятна. Вблизи конечного пункта реакции красное пятно образуется на бумаге все медленнее и для того, чтобы наблюдать пятно, приходится высушить мокрое место, для чего бумагу держат около одной минуты на расстоянии 20 см над пламенем Бунзеновской горелки. Титрование заканчивается, когда красное пятно больше не появляется. Во время всего титрования температура поддерживается на 70°.

Таким же образом титруют 10 куб. см первоначального раствора флороглюцина (A1), соответствующие около 13 куб. см раствора формальдегида (A 2). По разности между обоими результатами титрования можно вычислить количество флороглюцина, которое поглощается 100 граммами испытуемой бумаги. Это число Cross, Bevan и Briggs назвали Phloroglucin-Absorptionswert—«абсорбционным числом флороглюцина» (число поглощения флороглюцина) или Phloroglucin-Zahl — «флороглюциновым числом».

Если флороглюциновое число сухого свободного от золы волокна в бумаге обозначить через P, а процентное содержание древесной массы в бумаге через H, то последнее определяется по формуле:

$$H = \frac{100 (P - \text{флороглюциновое число целлюлозы})}{\text{флороглюциновое число древесной массы} - \text{флороглюциновое число целлюлозы}}$$

Флороглюциновое число P, т.е. количество флороглюцина, поглощенное 100 г бумаги, составляется из части, поглощенной древесной массой, и части, поглощенной целлюлозой. Если обозначить количество древесной массы в 100 г бумаги через H, то падающая на древес-

ную массу часть поглощенного флороглюцина составит $\frac{P_2 \cdot H}{100}$, соответственно на целлюлозу $\frac{P_1 (100 - H)}{H}$, где P₁ — абсорбционное число цел-

люлозы, а P₂—число поглощения древесной массы. Сумма обеих частей дает флороглюциновое число бумаги P. Из равенства $P = \frac{P_2 \cdot H}{100} + \frac{P_1 (100 - H)}{100}$

получаем, что $H = \frac{100 (P - P_1)}{P_2 - P_1}$. При замене P₁ и P₂, найденными Cross,

Bevan и Briggs'ом средними флороглюциновыми числами, а именно, для сульфитной целлюлозы — 1, для древесной массы — 8, формула принимает вид:

$$H = \frac{100 (P - 1)}{7}$$

Авторы указывают также, что предлагаемый способ представляет собой эмпирический метод, и что поэтому предписания и правила выполнения должны точно соблюдаться, в особенности концентрация раствора флороглюцина и отношение раствора флороглюцина к количеству волокна. При заданном количестве бумаги в 2 грамма необходимо принять еще

в расчет содержание золы, а в клееных бумагах еще кроме того 1,5% отнесенные к весу бумаги. Удаление клея из бумаги вообще не считается необходимым и рекомендуется только для особенно сильно клеенных бумаг; производится удаление клея посредством трехкратного нагревания образца в смеси спирта и эфира.

Ясно, что описанный метод только тогда даст приблизительно верные результаты, когда флороглуциновые числа различных сортов целлюлозы и различных сортов древесной массы будут отличаться друг от друга только в незначительной степени, так как при вычислении содержания древесной массы в основу положены средние величины. Cross, Bevan и Briggs нашли для всех сортов белой древесной массы практически одинаковое флороглуциновое число (7,87—8,15), точно так же для всех хорошо сваренных сульфитных целлюлоз (0,9—1,03); известной разницы следует, конечно, ожидать в зависимости от того, слабее или сильнее сварена целлюлоза.

Способ был, как это видно из литературы, только один раз проверен, а именно: Krull и Mandelkow¹⁾; они первым делом ввели в круг своих исследований сваренную по способу Риттер-Кельнера целлюлозу для печатных бумаг и нашли для нее флороглуциновые числа от 1,10 до 1,57 (в среднем 1,34), а для древесной массы от 7,70 до 7,92 (в среднем 7,84).

Beadle и Stewens²⁾ сами определяли только флороглуциновое число древесной массы, для целлюлозы ими была принята, данная Cross, Bevan и Briggs³⁾ величина—0,75³⁾.

При контрольном исследовании станция в Берлин-Далеме ограничилась в отношении целлюлозы только сульфитной древесной, так как для бумаг, содержащих древесную массу, почти исключительно применяется эта целлюлоза. Установленные авторами условия выполнения были соблюдены со следующим исключением: вместо высушенных проб, которые вследствие нагревания до 100° могли бы подвергаться изменениям, для испытания применялся воздушно-сухой материал в количестве, соответствующем 2 г. абсолютно-сухого и свободного от золы материала. Для сохранения одинаковых условий продолжительность действия раствора флороглуцина была при всех опытах одинаковой, а именно 24 часа.

Сначала было проверено, может ли титрование флороглуцинового раствора альдегидным раствором производиться с точностью до 0,1 куб. см именно так, как это требуется по Cross, Bevan и Briggs³⁾, и было найдено что при известном навыке это может быть достигнуто. Для облегчения обнаруживания конца реакции оказалась весьма пригодной—вместо газетной, индикаторная бумага, приготовленная исключительно из древесной массы и наполняющих веществ.

1) «Pap. Fabr.» 1922, № 35, стр. 1213.

2) «Pap. Zeit.» 1907, № 101, стр. 4480.

3) Это число было затем увеличено до 1,0; см. „Pap. Zeit.“ 1907, стр. 4479.

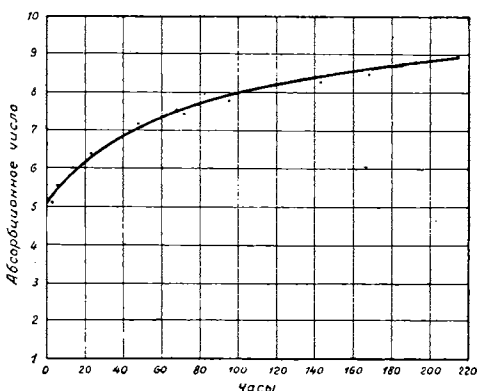
Было произведено 6 определений флороглуцинового числа, которые дали следующие результаты:

Целлюлоза		Древесная масса	
Р		Р	
1,05	} Наибольшая разница 0,14	6,64	} Наибольшая разница 0,32
1,12		6,49	
1,19		6,49	
1,09		6,37	
1,09		6,69	
1,13		6,45	
В среднем 1,11		В среднем 6,52	

Так как флороглуциновое число получается посредством определения разностей, то ошибки при титровании в 0,1 куб. см могут случиться в самом неблагоприятном случае два раза. Это при данных условиях имеет своим следствием изменение абсорбционного числа приблизительно на 0,14 для целлюлозы и 0,10 для древесной массы. Причиной этих отклонений является, повидимому, то, что флороглуцин поглощается различными образцами одного и того же материала не в одинаковом количестве, так как в продолжение 24 часов состояние равновесия не наступает, как это показывают следующие опыты. Одиннадцать приготовленных истиранием проб древесной массы были подвержены действию раствора флороглуцина различной продолжительности, и определялись обычным путем абсорбционные числа. В приведенных ниже таблице и диаграмме 1 показаны результаты этих испытаний.

Продолжительность действия в часах . . .	3	7	15	24	48	72	96	144	168	192	216
Абсорбционное число . . .	5,11	5,56	6,02	6,39	7,22	7,46	7,76	8,35	8,51	8,80	8,95

По кривой диаграммы 1 можно проследить ход поглощения. Так как состояние равновесия не наступает даже спустя 9 суток, то в количестве поглощаемого различными пробами одного и того же материала флороглуцина, несмотря на одинаковую продолжительность действия, вполне



Диagr. 1. Зависимость абсорбционного числа от продолжительности действия раствора флороглуцина на образец.

возможны отклонения, вызываемые полностью неустраняемыми различиями в степени измельчения испытуемого материала, а также разницеми в температуре помещения, в котором производятся опыты. Так как кривая постепенно переходит в горизонтальную прямую, то предпочтительнее возможно более значительная продолжительность действия. Однако, в этом отношении техническим методам испытания поставлены известные пределы, так что надо иногда предпочесть более короткую про-

должительность испытания за счет точности, тем более, что неизбежные ошибки могут быть частью исправлены использованием средних величин из параллельных опытов. На этом основании для нижеследующих опытов продолжительность опыта также была ограничена 24 часами. Разница между флороглуциновыми числами, полученными за 24 и за 48 часов составляет 0,83, следовательно, в среднем по 0,035 за каждый час; незначительное превышение установленной продолжительности действия не имеет, поэтому, значения.

Нижеприведенный ряд опытов служил для определения флороглуцинового числа различных сортов сульфитной целлюлозы и древесной массы, для того чтобы по полученным средним величинам найти основные цифры для формулы определения содержания древесной массы. Приведенные в таблицах 1 и 2 данные представляют собой средние из двух или более определений.

Таблица 1

Сульфитная древесная целлюлоза

№ пробы	Происхождение	Свойства	Способ варки	Степень отбелики	Содерж. зольности (отнесен. на абс. сух. цел.) в %/о	Флороглуциновое число
1	Германия .	Жесткая	Митчерлих	Небеленая	1,19	1,65
2	Швеция . .	»	Неизв.	»	0,64	1,41
3	Неизв. . .	Неизв.	»	»	0,90	1,11
4	Германия .	Мягкая	Риттер-Кельнер	»	0,82	1,08
5	» .	»	Митчерлих	»	0,33	1,04
6	Швеция . .	»	»	1/2 беленая	0,49	1,06
7	Германия .	Жесткая	»	1/1 »	0,34	1,26
8	» .	Мягкая	Риттер-Кельн.	1/1 »	0,34	1,16
9	Швеция . .	»	Неизв.	1/1 »	0,41	1,09
					Средн. . .	1,21

На основании данных таблиц можно сделать следующие выводы:

1. Флороглуциновые числа различных целлюлоз значительно разнятся между собой; они находятся в зависимости от способа варки и степени отбелики; жесткие небеленые целлюлозы дают наиболее высокие абсорбционные числа.

2. Испытанные сорта древесной массы, за исключением белой массы, очень мало различаются между собой по их отношению к флороглюцину; колебания, включая и белую массу, в процентном отношении здесь значительно ниже, чем у целлюлоз.

Таблица 2

Древесная масса

№ пробы	Род дерева	Дефибрирование	Степень отбелки	Цель применения	Содержание золы (отнес. на абс. сух. целлюлозу) в %/о/о	Флороглуциновое число
1	Ель	Горячее	Небеленая	Худож. печатная	0,67	6,52
2	Сосна . . .	Холодное	»	Бумага оберт.	0,47	6,54
3	Ель	Горячее	»	Печатная	0,32	6,56
4	»	Неизв.	»	Неизв.	0,54	6,66
5	»	Холодное	»	»	0,30	6,51
6	»	Горячее	»	Газетная	0,22	6,40
7	»	Неизв.	»	Неизв.	0,40	6,52
8	»	Холодное	Беленая	Крашенная	10,89	6,09
					Среднее . . .	6,48

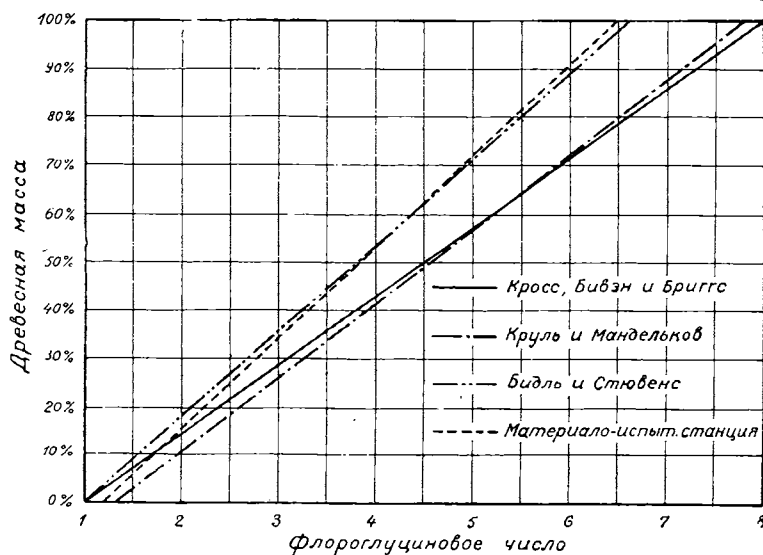
Если теперь сравнить флороглуциновые числа, которые были получены в четырех различных местах, разными исследователями, то обращает на себя внимание то обстоятельство, что значения для древесной массы образуют две группы, значительно отличающиеся друг от друга.

Найдено:	Целлюлоза	Древесная масса
Cross, Bevan, Briggs	P = 1,00	P = 8,00
Krull u. Mandelkow	P = 1,34	P = 7,84
Государственная станция по испытанию материалов	P = 1,21	P = 6,48
Beadle u. Stevens	P = 1,00 ¹⁾	P = 6,59

Различия становятся еще яснее, если представить графически флороглуциновые числа наряду с содержанием древесной массы в бумаге, как это сделано уже Krull и Mandelkow²⁾ в отношении найденных ими и Cross, Bevan и Briggs³⁾ (диагр. 2).

1) По Cross, Bevan и Briggs'y.

2) «Pap. Fabr.» 1922, стр. 1216.



Диагр. 2. Зависимость между флороглициновым числом и содержанием древесной массы для разных средних абсорбционных чисел для целлюлозы и древесной массы, принятых различными исследователями.

Отклонения возрастают с увеличением флороглицинового числа и достигают максимума при $P=6,48$. Этому числу соответствует по:

Cross, Bevan и Briggs	78%	содержания	древ. массы
Krull u. Mandelkow	79%	»	»
Beadle u. Stevens	98%	»	»
Государств. станция по испытанию материалов	100%	»	»

Причина того, что, несмотря на одинаковые условия опытов, в разных местах были получены различающиеся между собой числа, объясняется, согласно наблюдениям станции, не только различиями в испытуемом материале, но также различной степенью чистоты флороглицина.

Для предварительных опытов на станции был, например, взят флороглицин фирмы Merck, Дармштадт, под названием «resorcinfrei» (без резорцина); найденные при этом флороглициновые числа были: для целлюлозы 1,25, для древесной массы 7,15. Так как названной фирмой затем был предложен еще более чистый флороглицин под названием, «resorcinfrei pro analysi», то он был взят для основных опытов, и в результате флороглициновые числа для тех же материалов упали до 1,21 и 6,48. Найденные станцией числа пригодны поэтому только при условии употребления указанного более чистого флороглицина.

Описанный метод был испытан на приготовленных на станции бумагах определенного состава. Примененная для изготовления бумаги целлюлоза имела флороглициновое число 1,11, древесная масса — 6,52. Одновременно было проверено, достаточно ли предварительная обработка бумаги размельчением на кусочки.

Результаты представлены на таблице 3.

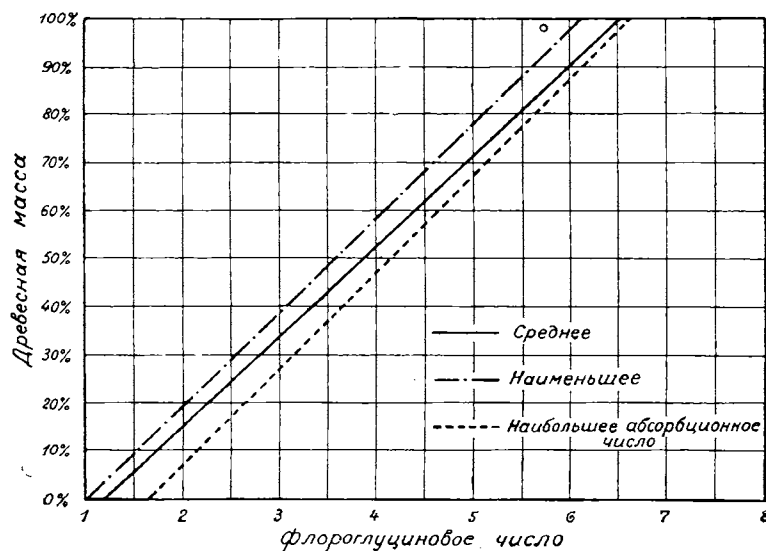
Результаты испытания бумаг известного состава

Таблица 3

С о с т а в	Способ измельчения	Флороглу- циновое число	Содержание древесной массы, вычисленное:	
			по флороглицино- вым числам полу- фабрикатов, вхо- дящих в состав бумаги, в %%	по средним значениям из таблиц 1 и 2, в %%
90% целлюлозы . . . 10% древесн. массы .	} Истирание теркой	1,62	9,4	7,8
50% целлюлозы . . . 50% древесн. массы .				
20% целлюлозы . . . 80% древесн. массы .	} Истирание теркой	5,46	80,4	80,6
20% целлюлозы . . . 80% древесн. массы .				
50% целлюлозы . . . 50% древесн. массы . Клееная и с глиной . Содерж. золы 8,99% .	} Измельчение на кусочки	3,98	53,0	52,5

Данные таблицы 3 показывают, что метод приводит к достаточно точным результатам, если известны флороглицинозные числа содержащихся в бумаге полуфабрикатов или если они могут быть определены, что возможно на тех предприятиях, которые вырабатывают одинакового качества полупродукты для определенных сортов бумаги; следовательно, при известных условиях этот метод вполне может войти в обиход производственного контроля. То обстоятельство, что результаты изменяются лишь весьма незначительно, если вычисление содержания древесной массы производится по средним значениям, является доказательством того, что абсорбционные числа содержащихся в бумаге целлюлозы и древесной массы очень близко подходят к средним значениям. Ниже будет показано, что в некоторых случаях могут иметь место гораздо более значительные отклонения. Измельчение бумаги на кусочки вместо истирания на терке

не оказывает никакого влияния на результат; все же, благодаря более тонкому размельчению и достижению в связи с этим большей поверхности, предварительная обработка бумаги при помощи терки для точных определений предпочтительнее. При испытании клеенных бумаг возможны несколько большие ошибки. При этом по предложению Cross, Bevan и Briggs'a при взвешивании пробы надо, кроме содержания золы, принять в расчет 1,5% клея. Для данного случая это кажется несколько слишком большой величиной; проба будет содержать также несколько больше,



Диагр. 3. Зависимость между флороглициновым числом бумаги и содержанием древесной массы для найденных на материалоиспытательной станции наименьших, наибольших и средних абсорбционных чисел целлюлозы и древесной массы.

чем 2 г абсолютно-сухого волокна, что приводит к слишком высокому флороглициновому числу и, следовательно, к слишком высокому содержанию древесной массы.

При испытании чужих образцов определение содержания древесной массы может быть произведено только по средним величинам. Исследованные на станции целлюлозы имели абсорбционные числа от 1,04 до 1,65 (в среднем 1,21), древесная масса—от 6,09 до 6,66 (в среднем 6,48). Наибольшие отклонения содержания древесной массы, полученного в результате определения по описанному методу, от действительного будут иметь место тогда, когда целлюлоза и древесная масса, содержащиеся в бумаге, будут иметь наинизшие или наивысшие флороглициновые числа. Эти отклонения показаны в таблице 4 и на диаграмме 3.

Таблица 4

Ряд 1 Флороглюциновое число P	1,65	1,74	2,26	2,79	3,32	3,85	4,37	4,90	5,43	5,65
Ряд 2 Содержание древесн. массы в %%, вычисленное по наименьшим значениям $P_1 = 1,04$; $P_2 = 6,09$. . .	12,1	13,9	24,2	34,7	45,1	55,6	65,9	76,4	86,9	92,1
Ряд 3 Содержание древесн. массы в %%, вычисленное по наибольшим значениям $P_1 = 1,65$; $P_2 = 6,66$. . .	0	1,8	12,2	22,8	33,3	43,9	54,3	64,9	75,4	80,6
Ряд 4 Содержание древесн. массы в %%, вычисленное по средним значениям $P_1 = 1,21$; $P_2 = 6,48$. . .	8,3	10,0	19,9	30,0	40,0	50,1	60,0	70,0	80,1	85,0
Ряд 5 Наибольшие отклонения приведенных в ряде 4 цифр от найденных во 2 и 3 рядах	8,3	8,2	7,7	7,2	6,7	6,2	5,9	6,4	6,8	7,1

Объяснение таблицы 4: Если при испытании бумаг различного состава получаются флороглюциновые числа первого ряда таблицы, то вычисленное по формуле $N = 100 \cdot \frac{P - P_1}{P_2 - P_1}$ (см. стр. 174) содержание древесной массы будет только тогда совпадать с действительным, если вместо P_1 и P_2 подставить значения, соответствующие содержащимся в бумаге целлюлозе и древесной массе. Если эти последние составляют 1,04 соотв. 6,09, т.-е. наименьшие числа в таблицах 1 и 2 и если эти числа положить в основу при вычислении содержания древесной массы, то получают приведенные во втором ряду числа для содержания древесной массы в процентах. То же самое для наибольших значений $P_1 = 1,65$ и $P_2 = 6,66$ — в третьем ряду таблицы. Если же P_1 и P_2 неизвестны и не могут быть определены, то приходится вычисление содержания древесной массы производить, приняв в основу указанные выше средние значения, и получают тогда числа, приведенные в четвертом ряду; наибольшие отклонения этих чисел от действительного содержания древесной массы приведены в пятом ряду таблицы.

Не считая ранее упомянутых ошибок, которые более или менее могут быть исправлены при помощи параллельных определений, при применении описанного метода количественного определения содержания древесной массы в чужих образцах бумаги могут иметь место ошибочные результаты до 8%. Этот процент превышает границу возможных откло-

ний при определении опытными исследователями под микроскопом, если содержание древесной массы в бумаге относительно мало или велико. Значительно труднее, однако, определение под микроскопом при средних величинах содержания древесной массы, а именно: от 40 до 70%. В этих пределах флороглуцино-абсорбционный способ дает и при испытании чужих образцов достаточно точные для практических целей результаты; в таких случаях этот способ может не только заменить микроскопический метод, но также служить для проверочного определения, если результаты нескольких наблюдателей значительно между собой отличаются.

М. В.

К вопросу об определении содержания древесной массы химическим путем.

Одновременно с работами д-ра Korn'a (см. выше) производилось исследование в этом же направлении на Государственной бумажной испытательной станции, где произведены следующие работы:

а) Определение содержания древесной массы химическим путем по способу Cross, Bevan и Briggs'a в приготовленных лабораторных вычерпках клеенных и беззольных с различным содержанием целлюлозы и древесной массы.

Взятая для опытов хвойная целлюлоза имела по определению колориметрическим методом под микроскопом 40% хорошо проваренного волокна. Этот сорт средней жесткости целлюлозы был выбран потому, что он применяется большей частью в газетных и низкосортных печатных бумагах, где при определении состава микроскопическим методом, более чем в других случаях, возможно разногласие. Процентное содержание волокна рассчитывалось на абсолютно сухой вес и при приготовлении образцов тщательно избегалась потеря вещества.

б) Определение содержания древесной массы в клеенных и зольных вычерпках постоянного состава.

Целью этих опытов было выяснить влияние проклейки и наполняющих веществ на результаты определения содержания древесной массы.

Для сравнения результатов определялось содержание древесной массы в вычерпках не клеенных, клеенных беззольных и клеенных зольных. Состав вычерпок соответствовал 55% древесной массы и 45% целлюлозы. Для проклейки взято 0,75% канифоли и 1,13% $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ по отношению к абс. сухому весу волокна. Для наполнения взято 60% каолина; вес квадратного метра полученных вычерпок составлял 50—60 грамм.

По полученным данным проклейка и наполняющие вещества не оказали влияния на результаты определения древесной массы, так как колебания результатов находятся в пределах ошибки опыта.

в) Влияние раствора флороглуцина на определение флороглуциновых чисел.