

# О теоріяхъ крашекія волокнуистыхъ веществъ

**С. Г. Шиманскаго**

Доцента Рижскаго Политехническаго Института по кафедрѣ  
химической технологіи волокнуистыхъ веществъ.

Въ 3-хъ частяхъ.

**Часть I-ая.**



Изданіе автора. Складъ изданія: книжные магазины бр.  
Башмаковыхъ въ С.-Петербургѣ, Ригѣ и Казани.

Рига.

Типо-Литографія В. П. Матвѣева, (ул. Паулуччи 15).

1903.

О. П. ПЕТРОВИЧ

ДОКЛАДЪ

О. П. ПЕТРОВИЧ

О. П. ПЕТРОВИЧ

---

Печатано съ разрѣшенія Директора Рижскаго Политехническаго  
Института.

---

О. П. ПЕТРОВИЧ

О. П. ПЕТРОВИЧ

О. П. ПЕТРОВИЧ

О. П. ПЕТРОВИЧ

О. П. ПЕТРОВИЧ

О. П. ПЕТРОВИЧ

каціи смоляныхъ (или дегтярныхъ) красокъ до громадныхъ размѣровъ теперешней промышленности исключительно обязано совмѣщенію научныхъ изслѣдованій и полученныхъ данныхъ съ работой и требованіями специалистовъ практиковъ. Въ то время какъ до 1856 года приходилось довольствоваться сравнительно небольшимъ числомъ природныхъ красильныхъ веществъ, — въ настоящее время въ распоряженіи красильщика имѣется почти неограниченное количество самыхъ разнообразныхъ, великолѣпныхъ и удобопримѣняемыхъ искусственныхъ пигментовъ.

Здѣсь мы видимъ примѣръ того:—какъ лабораторные труды становятся достояніемъ заводской дѣятельности, какъ наука и промышленность пошла рука объ руку для достиженія одной общей цѣли, какъ теорія и практика дополняютъ другъ друга.

Прошлое столѣтіе отличается отъ предыдущихъ тѣмъ, что за теоріей и научными изслѣдованіями признали неизбѣжно—важное значеніе ихъ для практики; — теперь уже мало кто сомнѣвается въ томъ, что наука стремится побѣдоносно дополнить эмпирику теоріей. До того же времени теоретикамъ сильно приходилось считаться и почти безнадежно бороться съ недовѣріемъ практиковъ.

Несомнѣнно то, что если удастся разъ навсегда точно и навѣрняка установить основныя положенія стройной теоріи, то они всегда далеко превзойдутъ эмпирику, такъ какъ послѣдняя не въ состояніи установить связи между разбросанными или отдаленно стоящими случаями, а главное — предсказать новыя и часто болѣе важныя явленія, дающія всегда возможность практикѣ напередъ вырабатывать лучшіе и болѣе пригодные способы, направляющіе технику на вѣрный и широкій путь къ достиженію поразительныхъ успѣховъ или желанныхъ результатовъ.

Если эмпирикъ и теперь еще часто обезцѣниваетъ труды теоретика, когда у послѣдняго бывають случаи неудачи при попыткахъ примѣнить, выработанный въ лабо-

ракторіи, способъ на практикѣ, т. е., на заводѣ. то это происходитъ отъ того, что эмпирикъ не разобралъ въ достаточной степени обстоятельствъ дѣла.

Не можетъ быть того, чтобы нельзя было перейти отъ теоріи къ эмпирикѣ, — отъ общаго къ частному! Не можетъ быть, чтобы вѣрное, покоящееся на надежныхъ основныхъ положеніяхъ теоріи, оказалось-бы невѣрнымъ въ примѣненіи! Научный анализъ явленій стремится постигнуть тайну скрытной природы, уловить законы ея творчества, чтобы затѣмъ синтетическимъ путемъ воспроизвести наиболѣе цѣнное и желанное для насъ или окружающихъ.

Несогласіе между теоріей и эмпирикой, ставящее иногда втупикъ практика, имѣетъ мѣсто, въ крайнемъ случаѣ, только тогда, когда невозможно бываетъ реализовать теоретически принятыя условія осуществленія того или другого явленія или устранить всѣ побочныя, присущія практикѣ, вліянія, мѣшающія осуществленію теоретическихъ предположеній, расчетовъ и вычисленій.

Правда, — до сихъ поръ еще практика часто опережаетъ теорію; но это вполне естественно, такъ какъ при практическихъ работахъ или изученіяхъ явленій природы наталкиваются на тотъ или другой феноменъ, который входитъ въ практику раньше, чѣмъ подыщутъ для него надлежащее объясненіе; но затѣмъ, когда этотъ феноменъ объяснится или, послѣ соответствующей выработки теоріи, обобщится, то результаты послѣдующаго примѣненія неизмѣримо плодотворнѣе и поле дѣятельности шире.

(Надобно прибавить, что когда недостаетъ вполне доказанныхъ основныхъ законовъ, то въ красильной химіи, какъ и въ другихъ случаяхъ, прибѣгаютъ и къ помощи гипотезъ, но это дѣлютъ только въ крайности, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ и вся-то такая теорія имѣетъ лишь ненадежное — гипотетическое — значеніе, рѣдко проби- вающее себѣ дорогу въ практику).

Выше мы говорили, что до пятидесятихъ годовъ прошлаго столѣтія красильщики пользовались лишь, срав-

нительно, небольшимъ количествомъ природныхъ пигментовъ, что число красильныхъ веществъ неизмѣримо возросло за весьма короткое время только благодаря совмѣстной работѣ науки (теоріи) и промышленности (практики). Тоже самое можно сказать и объ искусствѣ крашеніи, которое недаромъ причисляется къ благороднымъ искусствамъ, удовлетворяющимъ эстетическій вкусъ человѣка.

Не смотря на всегдашнюю любовь человѣка къ цвѣтовымъ эффектамъ, не смотря на давнишнее стремленіе его воспроизвести великолѣпіе красокъ природы на предметахъ своего обихода и роскоши — успѣхи по искусству крашенія съ самого момента возникновенія до начала прошлаго столѣтія немногочисленны и незначительны; и все это только потому, что процессы до того времени не были освѣщены съ научной точки зрѣнія. Крашеніе производилось эмпирическимъ путемъ. Красильщикъ прибавлялъ къ красильной баркѣ самыя разнообразныя тѣла (начиная отъ животныхъ отбросовъ, крови, масла и т. п. и кончая металлическими солями и землями) не давая себѣ яснаго отчета въ томъ: что и для чего онъ дѣлаетъ все это. Случайно попадалъ онъ на приблизительно вѣрный путь, и тогда послѣдователи слѣпо придержививались предписаніямъ изобрѣтателя и по большей части соблюдали строжайшую тайну.

Настоящій благотворный переворотъ произошелъ въ красильномъ искусствѣ съ введеніемъ въ его область *химіи какъ науки*; съ этого момента для красильщика наступаетъ новая эра, такъ какъ до того времени царило безсознательное отношеніе къ дѣлу, а послѣ того путь усовершенствованій освѣтился лучами точныхъ химическихъ познаній.

Съ благодарностью должны мы помянуть имена ученыхъ мужей: Лепилёръ д'Аплиньи, Бертолэ, Тилляжа, Шверрёля, Макера, Вальтеръ-Крума, Гермбштадта, Кёхлина, Персо, Дюфе, Кульмана, Шлюмбергера, Банкрофта, Динглера, Куррера, Крейрига, Виталиса, Дюма и др.

Благодаря имъ красильное искусство отстало отъ чистой эмпирики и пошло рука объ руку съ прогрессирую-

щей научной химіей. Нерушимые вѣковые способы замѣнились новыми, лучшими и усовершенствованными. Благодаря имъ чистые практики пришли къ сознанию что ихъ работа была-бы куда плодотворнѣе, если-бы они понимали тѣ процессы, которые разыгрываются въ красильной баркѣ между пигментами и волокнистыми веществами, для чего служить та или другая прибавка. Благодаря результатамъ научныхъ работъ упомянутыхъ изслѣдователей, красильщики убѣдились, что практика безъ теоріи если и не вполне немислима, то уже во всякомъ случаѣ усовершенствованія не идутъ столь быстро впередъ.

Въ настоящее время нѣтъ ни одного болѣе или менѣе значительнаго красочнаго и красильнаго завода, гдѣ бы не работали одновременно практики и теоретики. Каждый такой заводъ вынужденъ приглашать научно образованныхъ химиковъ, если только не хочетъ отстать въ качествѣ своихъ фабрикатовъ отъ конкурентовъ. Такъ называемые мастера, т. е., люди обладающіе только практической сноровкой и знаніями играютъ теперь, въ противоположность прежнимъ—невозвратнымъ временамъ, подчиненную роль у теоретически образованныхъ химиковъ.

Первоначальнымъ толчкомъ къ научной разработкѣ вопросовъ крашенія послужило то обстоятельство, что при выработкѣ рецептовъ и способовъ крашенія неопытные люди постоянно наталкивались на неудачи, когда хотѣли освободиться отъ зависимости въ обладателяхъ секрета.

Французскій министръ финансовъ Кольберъ заботясь о процвѣтаніи отечественной крупной промышленности, не обращая вниманія на жалобы и протесты мастеровъ и заводчиковъ, навязалъ имъ мануфактуры, отъ которыхъ они отмахивались, и принудилъ ихъ подчиняться контролю, предписаніямъ и наставленіямъ правительственныхъ чиновниковъ. Послѣдніе руководились совѣтами ученыхъ, которымъ въ то время поручилось точное научное изслѣдованіе процессовъ окрашиванія тканей. Сейчасъ же появились улучшенные способы крашенія, — производства вытравки

уже окрашенной ткани, — резервовъ передъ крашеніемъ ткани и — узорчатой расцвѣтки послѣдней.

Красильное искусство, хотя и (до послѣдняго времени) медленно, начало все болѣе и болѣе освобождаться отъ тягостной зависимости въ скрытныхъ практикахъ и ихъ таинственныхъ способахъ, пока въ настоящее время не избавилось почти совершенно. Многія прибавки къ красильной баркѣ уже тогда оказались или совершенно лишними, или замѣнились другими — лучшими или получили свое объясненіе. Все это давало возможность быстро возобновить забытый способъ или по слабымъ намекамъ докопаться до истины.

Такъ напр., способъ крашенія древнимъ пурпуромъ, по уцѣлѣвшимъ даннымъ, не составляетъ для насъ тайны, но не возобновляется благодаря современнымъ лучшимъ, а главное болѣе дешевымъ способамъ. Въ то время, какъ прежде работали, если можно такъ выразиться, съ закрытыми глазами, въ темнотѣ и наудачу, прибавляя къ тому или другому красильному раствору всякое попадавшееся подъ руку вещество, — въ настоящее время стремятся къ окраскѣ матерій по найденнымъ уже законамъ, опираясь на, хотя еще и спорныя, теоретическія основы. Улучшенія въ способахъ крашенія идутъ теперь быстро впередъ рука объ руку съ болѣе полной выработкой теоретическихъ вопросовъ.

Разработка теорій крашенія, надобно сознаться, сильно запоздала, но это произошло, повидимому, и отъ того еще, что процессы крашенія долгое время казались слишкомъ простыми и сходными съ обыкновеннымъ пропитываніемъ волокна растворомъ краски и высушиваніемъ, послѣ чего пигментъ становился трудно смываемымъ.

Выработкѣ рецептовъ крашенія шерсти и шелка сильно помогало природное сродство этихъ волокнистыхъ веществъ ко всѣмъ пигментамъ. Само крашеніе шло такъ хорошо и гладко, что, казалось, не нуждалось въ теоретическихъ объясненіяхъ, но не такъ было дѣло съ хлопкомъ

и другими растительными волокнами, требовавшими всякихъ предварительныхъ подготовокъ и окрашивавшихся непосредственно только весьма немногими пигментами, да и то непрочно — ткань линяла.

Въ настоящее время еще не выработана устойчивая теорія, но если обратить вниманіе на то обстоятельство, что и при современныхъ неудовлетворительныхъ теоріяхъ техника крашенія дѣлаетъ большіе успѣхи, то насколько-же свѣтло можно смотрѣть въ будущее, когда, наконецъ, процессъ крашенія станетъ явнымъ каждому приступающему къ работѣ, когда правильная теорія укажетъ вѣрный путь для новыхъ опытовъ и усовершенствованій!

Поэтому не смотря на массу накопившихся работъ по этому вопросу, не слѣдуетъ относиться къ нему съ пренебреженіемъ или какъ къ избитому, исчерпанному и надобѣвшему; — слѣдуетъ наоборотъ стараться обогащать литературу новыми данными, возбуждать полемику не для того, чтобы разбить или заставить замолчать противника, а для того, чтобы путемъ обмѣна мыслями и опытами добиться истины.

*С. Шиманскій.*





# ТЕОРИИ КРАШЕНИЯ.

## 1.

Чѣмъ шире становится область красильной промышленности, чѣмъ больше увеличивается количество новооткрытыхъ пигментовъ, чѣмъ болѣе выработка рецептовъ крашенія, теряя свою таинственность, переходитъ изъ рукъ практиковъ въ руки научно образованныхъ людей, тѣмъ понятнѣе становится общее массовое стремленіе къ теоретическому уясненію всѣхъ вопросовъ и способовъ крашенія.

Заслуга приготовления первыхъ искусственныхъ красящихъ веществъ принадлежитъ в. Reichenbach'у (Dr. Nietzki стр. 18) (Pittakal изъ древесной смолы 1832) и Runge (розовая кислота изъ каменноугольной смолы 1834). Но на открытія этихъ химиковъ долгое время не обращали вниманія, и только когда послѣ цѣлаго ряда научныхъ изслѣдованій приобрѣлись положительныя свѣдѣнія относительно состава продуктовъ сухой дестилляціи, лишь тогда обратилось вниманіе химиковъ на образованіе окрашенныхъ производныхъ.

Изслѣдованія Mitscherlich'a, A. W. Hofmann'a, Зинина, Fritsche и др. выяснили связь между бензоломъ, анилиномъ, феноломъ и пр., а также установили конституцію этихъ тѣлъ и тѣмъ открыли свободный путь дальнѣйшей красочной и красильной промышленности, такъ какъ явилась возможность выяснить конституцію и красильныхъ веществъ за весьма, сравнительно, немногими исключеніями, а также давалась возможность найти новые способы синтетическаго полученія пигментовъ.

Хотя теоріи крашенія существовали и до того времени пока искусственные крас. пигменты не стали вытѣснять собою природные, но развитіе ихъ никогда не принимало такихъ размѣровъ какъ въ настоящее время; и все это только потому, что извѣстно строеніе искусственныхъ и нѣкоторыхъ природныхъ пигментовъ.

Разительные успѣхи красочнаго производства послѣ научныхъ теоретическихъ работъ заставили вѣрить, что и техника крашенія достигнетъ той-же высоты съ развитіемъ теорій крашенія.

Если просматривать всю массу работъ, накопившихся въ особенно большомъ количествѣ за послѣднія 20 лѣтъ, то легко усмотрѣть, что почти каждому изслѣдователю процессъ крашенія представляется весьма простымъ и понятнымъ. (Послѣ его статьи, въ сущности, всѣ должны были-бы успокоиться и понять въ чемъ заключается вся немудреная суть крашенія).

Напримѣръ, приведу вступленіе къ статьѣ „Ueber die Theorie des Färbens“ Henri Silbermann'a (Chem. Ztg. 1895. 19. 1683).

Онъ говорить такъ.

„Проблема теоріи красильнаго процесса, т. е., перемѣнныхъ соотношеній, разыгрывающихся между красильнымъ растворомъ и волокномъ, представляется уже потому одному неблагоприятной темой, что по этому поводу можно спорить безъ конца, и до сихъ поръ еще не закончены контрверсіи относительно вопроса: представляетъ ли собою процессъ извлеченія волокномъ красильныхъ молекулъ изъ раствора ихъ — физическое, химическое или, болѣе вѣроятно, физико-химическое явленіе. Какъ бы тамъ ни было, но кажется, что при всѣхъ теоретическихъ разбирательствахъ вопроса и практическихъ лабораторныхъ опытахъ слишкомъ много обращаютъ вниманія на такія вещи, которыя въ сущности ничего собою не представляютъ. Во чтобы ни стало хотятъ узнать: происходитъ-ли соединеніе между молекулами пигментовъ и волоконъ по стехіометри-

ческимъ законамъ, т. е., въ молекулярныхъ отношеніяхъ. Это совершенно бесполезная работа, такъ какъ мы знаемъ и безъ всякихъ точныхъ опытовъ, что волокно въ состояніи воспринять пигментъ до извѣстнаго предѣла, при которомъ наступаетъ абсолютное насыщеніе....“

Далѣе авторъ увѣренно излагаетъ свой взглядъ, о которомъ будетъ упомянуто въ своемъ мѣстѣ.

Просматривая отдѣльныя статьи часто наталкиваешься на подобныя категорическія заявленія, которыя, однако, почти никогда не оставались безъ возраженія. Каждая новая теорія сейчасъ же нарождала противниковъ, которые всегда находили противорѣчія и частные случаи, при которыхъ предлагаемое объясненіе не удовлетворяло данному вопросу.

При этомъ часто замѣчается, что, къ несчастію, опроверженіе имѣетъ въ виду не самый предметъ, а только противника, почему при завязавшейся полемикѣ иногда увлекаются въ колкостяхъ, которыя отвлекаютъ и читателей и авторовъ отъ сути дѣла. Придирки къ случайно приведенному или умышленно приведенному ошибочному примѣру распространяются часто и на все положеніе. Замѣчается часто фабрикація заключеній на основаніи неудачнаго отвѣта (но не опыта), благодаря чему становится нелѣпымъ тотъ или другой, въ сущности вѣрный, доводъ. Во многихъ работахъ замѣчается также часто (какъ справедливо указываютъ нѣкоторые), что таковыя были начаты съ предвзятымъ мнѣніемъ, готовымъ заключеніемъ относительно той или другой теоріи. Для своихъ доказательствъ одни излѣдователи говорятъ, напр., о какихъ нибудь ясно видныхъ осадкахъ, которыхъ другіе не видятъ, и поэтому отрицаютъ, чѣмъ, конечно, обезцѣниваются и всѣ заключенія, такъ какъ каждому, желающему добратся до истины, приходится самому провѣрить опытомъ кто правъ или виноватъ.

Обыкновенно новая теорія вытѣсняетъ собою старую, за которой остается только историческій интересъ, но въ

крашеніи среди многочисленныхъ теорій почти нѣтъ старыхъ теорій; всѣ они имѣютъ своихъ приверженцевъ и всѣ они наталкиваются на противорѣчія, такъ какъ ни одна изъ нихъ не въ состояніи уничтожить всѣхъ сомнѣній, ни одна изъ нихъ не можетъ быть примѣняема ко всѣмъ случаямъ крашенія, ни одна не въ силахъ разсѣять туманъ предположеній или соединить въ одно стройное цѣлое всю массу накопившагося матеріала.

Многимъ изслѣдователямъ кажется, что изъ извѣстныхъ фактовъ не всегда слѣдуетъ дѣлать тѣ заключенія, которыя сдѣланы предшественниками, и въ свою очередь дѣлаютъ выводы изъ вновь добытыхъ фактовъ, которые приводятъ послѣдующихъ испытателей къ подобному же отзыву о нихъ-же.

Вообще можно сказать, что всѣ теоріи крашенія весьма устойчивы и живучи, потому что для объясненія того или другого явленія часто возвращаются къ прежнимъ теоріямъ.

Всѣ усилія ученыхъ химиковъ не въ состояніи подвести всю беспорядочную массу явленій подъ одну стройную и ясную теорію, установить общіе законы, подъ которые можно-бы было подвести практическіе способы окрашиванія животныхъ и растительныхъ волокнистыхъ веществъ.

Мнѣнія будутъ раздѣляться, по всей вѣроятности, до тѣхъ поръ пока не изучатъ вполне точно химическаго и физическаго строенія, а главное свойствъ прядильныхъ волоконъ (напр., ниже мы увидимъ, что структурныя формулы шерстнаго —, шелковичнаго — и хлопковаго веществъ гадательны); тогда явится возможность отвѣтить ясно и убѣдительно на всѣ предложенные вопросы и возраженія, подтвердивъ несомнѣнными экспериментальными доказательствами, при которыхъ всѣ бы замѣчали образование (напримѣръ) осадковъ, а не раздѣлялись показанія, какъ было упомянуто выше; поэтому-то старыя и новыя теоріи

и страдают недостаточностью доказательствъ и противорѣчїями.

Одной изъ самыхъ устойчивыхъ и убѣдительныхъ теорій, по моему мнѣнію, является смѣшанная химико-механическая теорія, объясняющая вполнѣ удовлетворительно всѣ отдѣльные случаи, допускающая почти безошибочно разработку новыхъ рецептовъ крашенія и т. д.

Но находится не мало такихъ лицъ, которыя вполнѣ отрицаютъ *даже намекъ на возможность* въ нѣкоторыхъ случаяхъ химическаго соединенія между пигментомъ и волокномъ.

---

## II.

Въ статьѣ: „Объ исторіи крашенія“ Порре (1811 г. стр. 208) говорится, что первая правдивая теорія крашенія была развита въ началѣ «нашего» столѣтія (какъ видно онъ и не подозрѣвалъ, что даже въ началѣ нашего столѣтія не составится еще правдивой теоріи), и что почти во всемъ, касающемся этого развитія, мы должны быть благодарны французамъ, у которыхъ къ тому-же и само искусство крашенія шерстяныхъ и шелковыхъ тканей достигло высокой степени совершенства.

Какъ извѣстно во Франціи красивое искусство стало развиваться по инициативѣ Гобэлена въ началѣ XVII и въ концѣ XVI в. Правительство дѣлало все возможное для поощренія этого дѣла; оно даже опубликовало нѣкоторые способы крашенія, добытые тѣмъ или другимъ путемъ (подчасъ съ большимъ трудомъ) отъ чужеземныхъ мастеровъ (главнымъ образомъ турокъ и грековъ). Такъ напр., въ 1765 г. былъ опубликованъ приѣмъ окрашиванія тканей въ красный пунцовый цвѣтъ (кумачъ).

Неудачи людей несвѣдующихъ при изыскиваніи новыхъ способовъ, или при попыткахъ узнать секреты того или другого рецепта, ревниво охраняемаго обладателями послѣд-

няго, а также желаніе прійти на помощь отечественной мануфактурѣ и избавиться отъ иностранцевъ побудили министра Кольбера предложить тогдашнимъ ученымъ предпринять рядъ чисто научныхъ изслѣдованій, имѣвшихъ конечной цѣлью изученіе процессовъ крашенія, чтобы затѣмъ познакомить съ результатами публику.

Нѣкоторые труды и по сію пору сохранили свой интересъ. Къ такимъ трактатамъ относятся, напр., изслѣдованія Дюфе: „О роли минеральныхъ веществъ при закрѣпленіи пигментовъ“. „Отношеніе различныхъ волокнистыхъ веществъ къ пигментамъ“. „Способы опредѣленія прочности пигментовъ на окрашенныхъ тканяхъ“.

Уже давно, говоритъ Порре (Исторія крашенія 1811 г.), видѣли, что многіе пигменты легко воспринимаются и прочно задерживаются шерстяными волокнами, что тѣ-же самые пигменты гораздо хуже закрѣпляются на шелку и что они совершенно не закрѣпляются на хлопкѣ и льнѣ. Пробовали окрашивать ткани, которыхъ основа была изъ шерсти, а утокъ изъ хлопка, шарлахомъ, и замѣтили, что только одна шерсть окрасилась въ красный цвѣтъ, хлопокъ-же оставался бѣлымъ. Послѣ долгихъ трудовъ достигли, наконецъ, того, что научились прочно окрашивать каждое любое вещество; это достигалось послѣ предварительной обработки послѣдняго.

Процессъ обработки состоялъ въ нанесеніи на ткань такихъ веществъ, которые прочно приставали къ волокнамъ и обладали, кромѣ того, сродствомъ къ пигменту; такія вещества назывались mordans (протравами).

Mordans происходитъ отъ латинскаго слова mordere, потому что раньше думали, что это вспомогательное средство дѣлаетъ возможнымъ расширеніе поръ волоконъ, благодаря чему облегчается доступъ внутрь послѣдняго красильнаго раствора.

Желая опредѣлить: какъ относятся волокнистыя вещества къ пигментамъ, т. е., имѣетъ ли здѣсь мѣсто химическое соединеніе или это чисто механическій процессъ, нѣсколько позже многіе изслѣдователи производили срав-

ненія между вѣсовыми количествами самого волокна и воспринятаго имъ пигмента; тогда же стали искать новыхъ протравъ, которыя-бы обладали большимъ сродствомъ къ волокну и пигменту, и вводить ихъ въ практику.

Самой старой теоріей считается — механическая.

Въ то время предполагали, что частички краски попросту застрявають въ порахъ волокна подобно, скажемъ, грязи. Насколько трудно бываетъ вымыть грязь изъ запачканой ткани, настолько-же трудно выщелочить и удалить пигментъ изъ окрашенной ткани.

Первый, кто выразилъ такой взглядъ былъ французъ Hellot (Корр. Исторія химіи 1847 г.). Онъ опубликовалъ свою теорію въ мемоарахъ Парижской академіи 1740 и 1741 г.г. Въ статьѣ говорилось, что сущность крашенія шерсти состоитъ въ очищеніи поверхности и расширеніи поръ, такъ какъ теплая жидкость барки ясно можетъ обусловить подобное явленіе. Растворъ краски легко проникаетъ внутрь волокна, пигментъ осѣдаетъ и частички его послѣ выниманія изъ барки и охлажденія волокна прочно ущемляются, такъ какъ поры суживаются и волокно стягивается. Разницу въ постоянствѣ къ мылу различныхъ пигментовъ онъ объясняетъ различной степенью ихъ адстрингирующихъ свойствъ. Благодаря этой вяжущей силѣ (терпкости) частицы волокна шерсти стягиваются вокругъ каждой молекулы красильнаго вещества и задерживаютъ ихъ болѣе или менѣе прочно. Польза квасцовой протравы основывается на образованіи красильнаго лака, который осѣдаетъ въ промежуткахъ шерстяного волокна.

Это объясненіе, какъ увидимъ ниже, вполне сходно съ современнымъ.

Прочность окраски, продолжаетъ онъ, можетъ быть увеличена, если кипятить окрашенную ткань съ квасцами или виннымъ камнемъ; эти послѣдніе соли стягиваютъ волокна и вклеиваютъ частички краски въ промежутки шерстяного волокна; наконецъ, эти красильныя частички закрѣпляются еще больше когда ткань вынута изъ барки, такъ

*Учебно-методическое пособие*



какъ поры волоконъ послѣ окрашиванія въ горячей баркѣ расширены, а на воздухѣ послѣ охлажденія сѣуживаются и зажимаютъ частицы.

Послѣ Hellot разработкой вопроса теоріи красильнаго искусства занимались d'Appligny, du Fay, Bertholet, Chaptal и другіе заслуженные французскіе ученые. По ихъ слѣдамъ, или рядомъ съ ними, говоритъ Poppe, или англійскіе ученые Bancroft, Henry, нѣмецкіе—Bergmann, Pörtner, Götting, Hârmstadt и другіе.

Bergmann и Bertholet, между прочимъ, сводили всѣ операціи крашенія на весьма важные законы сродства между красильнымъ пигментомъ и волокномъ.

Уже du Fay замѣтилъ, что красящія вещества по своей природѣ склонны къ вступленію въ болѣе или менѣе сильную связь съ волокномъ, т. е., другими словами, они обладали извѣстнымъ химическимъ средствомъ къ волокну. Онъ указалъ также на тотъ фактъ, что ткани съ подготовкой— иначе съ протравой, по сравненію съ таковой безъ подготовки, воспринимаютъ предпочтительно нѣкоторыя краски, причемъ цвѣтъ послѣднихъ на ткани иногда отличается отъ такового въ растворѣ, что другая-же ткань, безъ протравы, всегда окрашивается въ тотъ же цвѣтъ, каковымъ отличается и отваръ красильнаго дерева, что, переходя затѣмъ къ самой баркѣ, можно замѣтить, какъ при крашеніи протравленной ткани, красильный растворъ обезцвѣчивается и становится прозрачнымъ какъ чистая вода, а пигментъ цѣликомъ переходитъ на ткань.

Но вотъ выступаетъ со своими объясненіями Bergmann и увѣренно сводитъ все на химическія основы. Такъ напр., онъ объясняетъ процессъ крашенія шерсти и шелка въ растворѣ саксонской сини (индигокармина) особымъ родомъ осажденія, которое обусловливается болѣе близкимъ сродствомъ синихъ красильныхъ веществъ къ шерсти и шелку, чѣмъ къ разбавленной кислотѣ.

Сродство шерсти къ этимъ пигментамъ, по его мнѣнію, настолько сильно, что послѣдняя въ состояніи извлечь изъ

раствора индиго всѣ красильныя вещества; сродство шелка уже менѣе сильно, такъ какъ онъ въ состояніи только уменьшить количество красильныхъ веществъ въ жидкости.

Далѣе онъ говоритъ, что качество и постоянство окрасокъ вполнѣ зависятъ отъ степени этого сродства.

Интересно узнать какимъ образомъ объясняли въ то время процессъ окрашиванія въ кубѣ (индигомъ). Отчего ткань вынималась изъ индиговаго куба окрашенной въ зеленый цвѣтъ и становилась синей только при вывѣшиваніи на воздухѣ?

Это объясняли различно.

Hellot (1740 г.) полагалъ, что это измѣненіе цвѣта основывается на удаленіи летучихъ щелочныхъ солей (подобно нѣкоторымъ аммоніевымъ—).

Masquer (1778 г.) думалъ, что измѣненіе зеленого цвѣта въ синій зависитъ отъ дѣйствія углекислоты воздуха.

Planner и Tromsdorf (того-же времени) говорили, что краска вайды состоитъ изъ двухъ пигментовъ — желтаго и синяго, а также и изъ летучей щелочи. Желтый пигментъ, между прочимъ растворимъ въ водѣ и не связывается хлопчатобумажнымъ волокномъ. Опушенная въ кубѣ ткань пропитывается этой смѣсью и окрашивается временно въ зеленый цвѣтъ. При вывѣшиваніи на воздухъ желтая краска, какъ не обладающая сродствомъ къ волокну, капаетъ съ товара назадъ въ барку, щелочь улетучивается и остается только синій пигментъ.

Различныя соотношенія между волокнами, протравами и пигментами подали поводъ для раздѣленія послѣднихъ на классы,

Masquer раздѣлилъ всѣ извѣстные въ то время красильныя вещества на два класса, именно, на такіе, которые соединяются съ волокнистымъ веществомъ непосредственно и на такіе, которые закрѣпляются только на подготовленной ткани, т. е., съ протравой. При этомъ Masquer своеобразно рассматриваетъ первые какъ соединенія, состоящія изъ мылообразнаго экстрактивнаго — и землисто-смолооб-

разнаго составныхъ веществъ. Восприниманіе тканями такихъ непосредственно окрашивающихъ пигментовъ объясняется слѣдующимъ образомъ. Пигментъ сначала разлагается на свои составныя части; землисто-смолистая субстанція соединяется съ волокнистымъ веществомъ, затѣмъ происходитъ соединеніе мылообразно — экстрактивной субстанціи съ этимъ сложнымъ, такъ сказать, землисто-смолисто-волокнистымъ веществомъ.

Второй классъ пигментовъ Maquet разсматриваетъ какъ состоящей только изъ мылообразныхъ экстрактивныхъ веществъ. Такъ какъ краски этого рода (класса) не окрашиваютъ тканей безъ протравъ, то послѣднія и играютъ въ данномъ случаѣ роль землисто-смолообразнаго вещества красокъ перваго ряда (класса).

Bancroft дѣлитъ всѣ пигменты также на два класса, и обозначаетъ ихъ, смотря по свойствамъ, и теперь еще ходовыми названіями: субстантивныхъ и адъективныхъ красильныхъ веществъ. Bancroft. *Experimental researches concerning philosophy of permanent colorus etc.* 1794.

Bertholet еще больше расширилъ и развилъ взгляды своихъ предшественниковъ. Дѣйствіе протравъ, напр., онъ объясняетъ такъ, какъ это объясняется еще иногда и теперь. Онъ говоритъ, что протравы способствуютъ болѣе прочному усваиванію волокномъ пигмента по закону химическаго сродства, и что протравы служатъ посредниками, обладающими сродствомъ какъ къ окрашиваемой ткани, такъ и къ самому пигменту.

Какъ-бы мало ни были убѣдительны и выработаны вышеприведенные зародыши теперешнихъ теорій, какъ-бы малы ни были свѣдѣнія относительно дѣйствительныхъ причинъ окрашиваній, но все таки тогдашніе ученые, раздѣливши всѣ пигменты на классы, показали тѣмъ, что они пришли къ сознанію разницы свойствъ какъ волокнистыхъ, такъ и красильныхъ веществъ, охарактеризовавъ къ тому же послѣднія вышеприведеннымъ названіемъ.

Имъ уже было ясно, что причина красящаго свойства субстантивныхъ, т. е., непосредственно воспринимаемыхъ волокономъ, пигментовъ должна была быть другой, чѣмъ таковая адъективныхъ, т. е., воспринимаемыхъ только протравленнымъ волокономъ, что во второмъ случаѣ протрава играла видную роль посредника. Также ясно было для нихъ, что закрѣпленіе какъ субстантивныхъ, такъ и адъективныхъ пигментовъ на волокнахъ животнаго или растительнаго происхожденія должно было происходить также на другихъ болѣе или менѣе различныхъ основаніяхъ, такъ какъ химическая и физическая структуры этихъ волоконъ сильно отличаются другъ отъ друга.

Нужно не упускать изъ вида того обстоятельства, что въ то время имѣли дѣло только съ природными пигментами, химическая структура которыхъ была уяснена лишь недавно, да и то не всѣхъ. Въ наше время составъ искусственныхъ пигментовъ (за весьма немногими исключеніями: Canarin, Cachou de Laval и др.) извѣстенъ, и приходится добиваться только такового же вѣрнаго знанія волокнистыхъ веществъ, но въ то время не имѣли и нашихъ точекъ опоръ.

Общее между старыми и новыми теоріями состоитъ томъ, что и теперь ищутъ причину различныхъ степеней закрѣпленія пигментовъ волокнами животнаго или растительнаго происхожденія въ химическихъ и физическихъ составахъ и свойствахъ какъ первыхъ (пигментовъ), такъ и вторыхъ (волоконъ).

Относительно того вопроса: какимъ образомъ закрѣпляются на волокна минеральныя краски никогда взгляды сильно не расходились. Большинство (какъ раньше, такъ теперь) признаютъ, что въ этомъ случаѣ приходится считаться съ простымъ механическимъ осажденіемъ цвѣтнаго порошка въ порахъ любого волокна.

Не смотря на то, что относительно этого вопроса почти никто и не споритъ, — приверженцы механической теоріи не упускаютъ случая поставить на видъ привержен-

цамъ химической теоріи случаи крашенія полученіемъ цвѣтныхъ осадковъ на ткани помощію минеральныхъ солей (напр. хромовая желть, Марганцовый бистръ и пр.).

### III.

Въ общежитіи подъ краской подразумѣваютъ всякое цвѣтное вещество (безразлично — нерастворимый порошокъ или растворъ, — нейтральное тѣло или таковое, способное образовать соли), но въ красильной химіи это понятіе формулируется нѣсколько иначе. Подъ красками подразумѣваются такіе продукты, которые обладая собственнымъ цвѣтомъ, способны окрашивать постороннія вещества. Нейтральныя окрашенныя соединенія не называются красками — пигментами — въ тѣсномъ смыслѣ слова, а лишь цвѣтными тѣлами.

Красящая способность многихъ органическихъ веществъ обусловливается присутствіемъ извѣстныхъ атомныхъ группъ — хромофоровъ. Вещество, содержащее хромофоръ, часто окрашено и называется хромогеномъ; оно становится пигментомъ тогда, когда войдутъ извѣстные радикалы — ауксохромы и солеобразователи —, придающіе хромогену кислыя или основныя свойства; т. е., способность образовать соли.

Если погрузить шерстяное (или вообще животное) волокно въ растворъ конечнаго продукта — пигмента, то замѣтимъ, что послѣдній (окрашенный растворъ) обезцвѣтится, и весь пигментъ перейдетъ на волокно. При погруженіи растительныхъ волоконъ, за исключеніемъ джута (содержитъ активное вещество, близкое къ дубильной кислотѣ), такого явленія не наблюдается.

Такъ какъ свойство окрашивать животныя волокна присуще только такимъ тѣламъ, которыя обладаютъ болѣе или менѣе ясно выраженнымъ основнымъ или кислымъ характерами, то вполне естественнымъ является предположе-

ніе, что и животное волокно должно обладать въ одномъ случаѣ кислымъ —, въ другомъ случаѣ щелочнымъ —, а растительное волокно — нейтральнымъ характеромъ.

Такимъ образомъ интересными являются слѣдующіе вопросы: а) Представляютъ ли собою животныя волокна, хотя отчасти, химически активныя вещества способныя давать солеобразныя соединенія съ химически активными красильными веществами? б) Представляютъ ли собою растительныя волокна индифферентныя тѣла? с) Какимъ образомъ осуществляется крашеніе животныхъ и растительныхъ волокнистыхъ веществъ?

Чтобы отвѣтить на эти вопросы слѣдуетъ прежде всего поближе познакомиться съ физическими и химическими свойствами и составомъ какъ пигментовъ, такъ и волокнистыхъ веществъ.

#### IV.

Начнемъ съ пигментовъ.

Не всякое цвѣтное органическое тѣло въ состояніи сообщить извѣстную прочную окраску волокнистымъ веществамъ, но изъ цѣлаго ряда такихъ углеродистыхъ соединеній можно выбрать особыя производныя, которыя обладаютъ таковою способностью. О. N. Witt составилъ рядъ радикаловъ, представляющихъ собою извѣстную группировку атомовъ и частицъ; благодаря такой группировкѣ (радикаламъ) можно превратить безцвѣтныя углеводородистыя тѣла въ окрашенныя соединенія. Но такіе радикалы, названные О. N. Witt'омъ „хромофорными группами“ въ состояніи образовать лишь основныя вещества пигментовъ, именно, „хромогены“. Хромогены тотчасъ-же станутъ пигментами, коль скоро вступятъ въ соединеніе солеобразующія группы „ауксохромы“, которыя, къ тому-же, сообщаютъ такому конечному продукту „пигменту“ ясно выраженныя кислыя, основныя или смѣшанныя свойства, напримѣръ:

$\leftarrow \leftarrow N = N \rightarrow \rightarrow$  = хромофорная группа

$C_6H_5 - N = N - C_6H_5$  = хромогенъ. Красное (гранатового цвѣта) тѣло — ацобензолъ, но не пигментъ, такъ какъ не окрашиваетъ ни шерсть, ни шелкъ, ни хлопокъ; это тѣло вполне индифферентно. Но если ввести кислыя или щелочныя группы :

$OH : NH_2$  = ауксохромы,

то получимъ краску

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$  = оксиацобензолъ } пигмен-

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2$  = амидоацобензолъ } ты.

Въ настоящее время различаютъ слѣдующіе хромофорныя группы (впервые составленныя О. N. Witt'омъ):

a)  $-NO_2$  (хромофорная группа нитро пигментовъ)

b)  $-N=N-$  ( " " ацо " )

c)  $=C=N-NH-$  ( " " гидрацо " )

d)  $-N-N-$  ( " " азъ-окси " )  
 $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$   
 $\quad \quad \quad O$

e)  $-NO$  ( " " нитрозо " )

(Нитрозо — или хиноксимовые пигменты съ таутомерными одноатомными  $NO, OH$ , или двуатомными  $O, NOH$  группами).

f)  $\begin{array}{c} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array}$  (хромофорная группа антрахиноновыхъ пигментовъ)

(CO хромофорная группа кетоновыхъ пигментовъ).

g)  $=C=NH$  (хромофорная группа кетъ-имидъ пигментовъ)

h)  $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ -N- \end{array}$  ( " " ациновъъ )

k)  $=N-N \equiv$  ( " " сафраниновъъ )  
 (ационіумъ-группа)

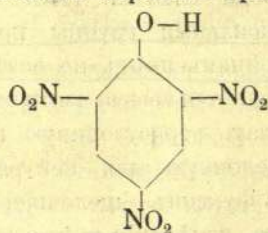
l)  $=N - C \equiv N$  ( " " акридиновыхъ пигмент.)

m)  $\begin{array}{c} H \\ | \\ N \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \\ \backslash \quad / \\ O \end{array} = C = C = \begin{array}{c} H \\ | \\ N \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}$  (хромофорная группа индиговыхъ пигментовъ)

*alte Schreibweise*

- n)  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{R}-\text{N}=\end{array}$  (хромофорная группа дифениль метановыхъ пигментовъ)
- o)  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  (хромофорн. группа розанилин. пигментовъ)
- p)  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}-\text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  ( " " розоловокислот. " (аурины)
- q)  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  ( " " фталейновъ)
- r)  $\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \text{R}-\text{N} \\ \diagup \text{O} \end{array}$  ( " " индаминовъ)
- s)  $\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \text{R}-\text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array}$  ( " " индофеноловъ)
- t)  $\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \text{R} \\ \diagup \text{R} \\ \text{N} \equiv \end{array}$  ( " " пигментовъ Lauth'a)
- u) и пр. пр. (оксъ-ацины, ти-ацины, индулины и пр.).

Большинство хромофорныхъ группъ многоатомны. Если нитро — группа и представляет собою однатомный хромофоръ, то во всякомъ случаѣ для образования настоящаго пигмента требуется присутствіе солеобразующаго радикала. Напримѣръ динитробензолъ и тринитробензолъ хотя содержатъ хромофоръ  $\text{NO}_2$  и ауксохромы, въ данномъ случаѣ, тѣ же  $\text{NO}_2$ , но красящей способностью эти тѣла не обладаютъ, а будутъ таковыми въ присутствіи солеобразующаго радикала, напр.  $\text{OH}$ . Такимъ образомъ тринитрофеноль



будетъ пигментомъ.

Особенность хромофорныхъ группъ та, что они никогда не представляют собою вполне нейтральныхъ группъ, но

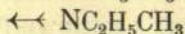
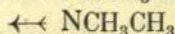


почти всегда сообщают (или скорѣе склонны сообщить) соответствующимъ тѣламъ болѣе или менѣе ясно выраженный основной или кислый характеръ, который усиливается еще болѣе при вступленіи солеобразующихъ группъ; поэтому хромофоры можно раздѣлить на электро-отрицательные (кислотные) и электро-положительные (основные) —.

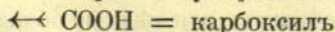
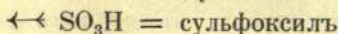
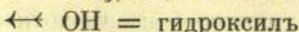
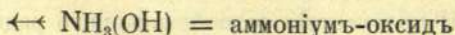
Хиноновая и нитро-группы представляютъ собою сильно кислые хромофоры; напр., кислотность гидроксированныхъ углеводовъ сильно повышается присутствіемъ этихъ группъ.

Если у хромофоровъ при азотѣ нѣтъ кислорода, то они обнаруживаютъ склонность къ образованію основаній.

По своей ауксохромной природѣ извѣстныя до сихъ поръ боковыя цѣпи углеводовъ, способныя къ образованію солей, могутъ быть распредѣлены по, приблизительно, слѣдующему ряду:  $\leftarrow\leftarrow \text{NH}_2 =$  амидъ съ его производными



и т. д.



Въ группахъ  $\leftarrow\leftarrow \text{NH}_3(\text{OH})$ ;  $\leftarrow\leftarrow \text{SO}_3\text{H}$  и  $\leftarrow\leftarrow \text{COOH}$  ауксохромная природа слабѣе, чѣмъ въ остальныхъ. — Сульфо- и карбоксильныя группы придаютъ хромогену кислыя свойства, причемъ цвѣтъ не измѣняется (или только весьма мало), что является весьма часто очень желательнымъ, когда хотять сдѣлать нерастворимую краску растворимой или превратить щелочную или нейтральную краску въ кислую. Напримѣръ фуксинъ—щелочная краска, превращается въ кислую безъ измѣненія цвѣта при сульфуриваніи, именно, въ фуксинъ S. Нейтральное нерастворимое индиго при сульфуриваніи дѣлается растворимымъ и превращается

нѣтъ!

въ кислую краску. Карбоксильная группа повышает собою постоянство пигмента на ткани, обладая способностью образовывать лаки. Присутствие гидроксильныхъ и амидныхъ группъ придаетъ хромогену, во первыхъ, кислыя или щелочныя свойства, — во вторыхъ, воспроизводитъ, измѣняетъ и усиливаетъ цвѣтъ. Алкилы не измѣняютъ значительно характера пигмента. Алкиль-оксигруппы дѣлають пигментъ болѣе синимъ, усиливають красоту и красящую способность послѣдняго. Вообще же можно сказать, что чѣмъ больше группъ входитъ въ молекулу, тѣмъ краска сильнѣе измѣняетъ свой цвѣтъ переходя отъ желтаго къ оранжевому, красному, бордо, синему и фіолетовому.

Дѣйствие хромофорной группы наиболѣе значительно, тогда, когда она находится въ возможно богатомъ углеродомъ атомномъ комплексѣ. (R. Nietzki, 1897 г. стр. 6.) Этиленовый остатокъ  $>C=C<$  обладаетъ только тогда свойствомъ хромофора, когда находится между двумя дифениленовыми группами.

Съ другой стороны даже самые сильные хромофоры не проявляютъ своей силы, если они входятъ въ составъ бѣдныхъ углеродомъ атомныхъ комплексовъ. Поэтому окрашенныя углеродистыя соединенія въ жирномъ ряду рѣдки.

Кетовая группа  $C=O$  важна въ томъ отношеніи, что кислородъ ея можетъ быть замѣщенъ другими радикалами, напимѣръ, сѣрой или азотомъ; тогда получаются группы  $>C=S$  и  $>C=N-$ , при которыхъ хромофорныя свойства выражаются въ болѣе сильной степени.

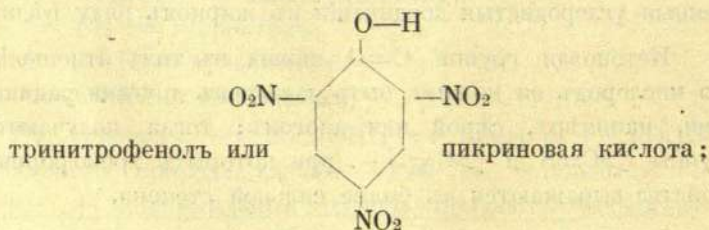
Всѣ окрашенныя углеродистыя соединенія превращаются при воздѣйствіи водородомъ въ status nascenti въ неокрашенныя тѣла, называемыя лейкосоединеніями. Большая часть пигментовъ при возстановленіи переходитъ въ такія лейко-соединенія, которыя богаче двумя атомами водорода и при окисленіи переходятъ обратно въ первоначальныя пигменты. Подъ названіемъ лейкосоединеній и фигурируютъ только такія окисляемыя тѣла.

Кислые радикалы  $\leftarrow\leftarrow \text{SO}_3\text{H}$  и  $\leftarrow\leftarrow \text{COOH}$  иногда уменьшают красящую способность тѣла, но во всякомъ случаѣ при своемъ вступленіи, какъ сказано выше, обуславливаютъ кислотность краски, вмѣстѣ съ тѣмъ способность ея образовать соли и средство къ животному волокну.

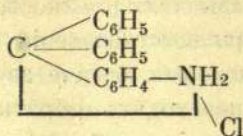
Гораздо важнѣе для насъ свойства краски при вступленіи въ хромогенъ амидо- или гидроксильныхъ группъ. Эти радикалы сообщаютъ хромогену кислые или основныя свойства, повышаютъ солеобразующую способность, повышаютъ, а иногда и обуславливаютъ образование цвѣта и т. д. Поэтому  $\leftarrow\leftarrow \text{SO}_3\text{H}$  и  $\leftarrow\leftarrow \text{COOH}$  группы называютъ чаще солеобразователями, а  $\leftarrow\leftarrow \text{NH}_2$  и  $\leftarrow\leftarrow \text{OH}$  — аукохромами.

Присутствіе основного аукохрома рядомъ съ кислотообразующимъ хромофоромъ, или наоборотъ, обуславливаетъ всегда слабость пигмента, а вмѣстѣ съ тѣмъ и слабость средства его къ волокну.

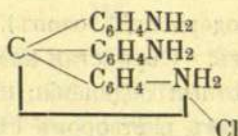
Красильная способность усиливается при вступленіи многихъ хромофорныхъ группъ, а также и солеобразующихъ радикаловъ. Напр. моновитрофенолы представляютъ собою слабые пигменты, — тринитрофенолъ уже гораздо сильнѣе



органическое соединеніе



представляетъ собою тѣло слабо фіолетоваго цвѣта, но



представляет собою вещество красного цвѣта — фуксинъ.

Пигменты растительнаго царства въ большинствѣ случаевъ обладаютъ кислымъ характеромъ, но есть между ними и такіе, которые обладаютъ нейтральнымъ- и основнымъ характеромъ. Многіе изъ нихъ представляют собою гликозиды; т. е. такія тѣла, которыя отъ щелочей, кислотъ и энзимовъ расщепляются, причемъ одинъ изъ продуктовъ расщепленія — глюкоза; многіе — родственны дубильнымъ кислотамъ и ихъ производнымъ; всѣ они происходят, по видимому, изъ хромогеновъ, весьма часто при дѣйствіи кислородомъ (иногда только въ присутствіи сильной щелочи). Путемъ возстановленія можно бывасть иногда получить пигментъ въ томъ видѣ, въ какомъ онъ находился въ клѣточкахъ растенія. Напримѣръ: сокъ индигоносныхъ растеній, лишайники и т. п. окрашиваются подъ вліяніемъ кислорода воздуха (иногда въ присутствіи щелочи).

Естественныя органическія краски представляют собою соединеніе кислорода, водорода, углерода и иногда азота. Желтыя краски по большей части трудно растворимы въ водѣ (объясняется тѣмъ, что они во первыхъ, часто бывають соединены съ твердыми веществами протоплазмы, — во вторыхъ, — въ составъ ихъ входятъ иногда жиры); красныя, синія и фіолетовыя краски по большей части хорошо растворимы въ водѣ (объясняется тѣмъ, что они находятся въ растительныхъ сокахъ въ растворенномъ состояніи); черныя краски не существуютъ какъ таковыя, но представляют собою скопленіе большихъ количествъ фіолетовыхъ пигментовъ.

При нагрѣваніи до 145—190° разлагаются (иногда съ выдѣленіемъ амміака), нѣкоторые (напр. индиго) возгоняются. Свѣтъ (въ особенности при влажномъ воздухѣ), воздухъ

(въ особенности содержащій озонъ), хлоръ и нѣк. др. разрушаютъ пигментъ. Сѣрнистая кислота образуетъ часто съ пигментами безцвѣтныя соединенія; цвѣтъ восстанавливается при обработкѣ слабымъ растворомъ сѣрной кислоты, сѣроводородомъ и т. п. Нѣкоторые пигменты растворяются въ кислотахъ и щелочахъ безъ измѣненія, но нѣкоторые измѣняются даже отъ ничтожныхъ слѣдовъ этихъ веществъ. Нѣкоторые пигменты измѣняютъ свой цвѣтъ отъ кислотъ, который восстанавливается при нейтрализаціи амміакомъ. Щелочи также часто измѣняютъ окраску пигмента, каковая регенерируется при нейтрализаціи слабой кислотой. Многие пигменты образуютъ нерастворимые цвѣтныя осадки (лаки) съ металлическими солями. По отношенію къ мылу многіе изъ нихъ отличаются постоянствомъ.

Животные пигменты представляютъ собою соединенія, содержащія азотъ, часто желѣзо; многіе растворимы въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, большинство растворимо въ щелочахъ. По химическимъ свойствамъ большинство выражаетъ индифферентный характеръ. Хлоръ разрушаетъ пигментъ. Нѣкоторые низшіе организмы вырабатываютъ въ своемъ организмѣ изъ бѣлковыхъ веществъ весьма яркіе пигменты, напр., кошениль. Эти пигменты приближаются по своимъ свойствамъ къ теперешнимъ искусственнымъ органическимъ красильнымъ веществамъ. *Feigfarben.*

Конституція растительныхъ и животныхъ пигментовъ еще <sup>наст</sup> не изслѣдована, за исключеніемъ нѣкоторыхъ, напр. индиго, ализарина.

Естественные пигменты, которыхъ химическая природа поддалась точному научному изученію, подчиняются тѣмъ же законамъ, каковыя установились для искусственныхъ красильныхъ веществъ. Нѣкоторые изъ нихъ приготовленны уже синтетическимъ путемъ; напр., индиго, ализаринъ.

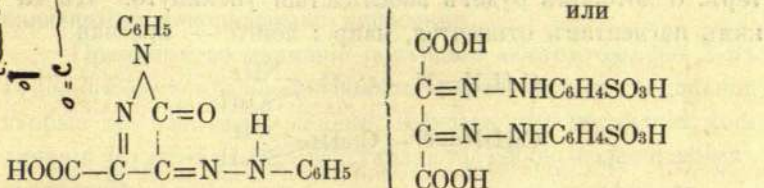
Несомнѣнно, что хромогены природныхъ пигментовъ будутъ найдены и тогда установятся общія законы какъ для естественныхъ, такъ и для искусственныхъ красильныхъ веществъ.

IV.

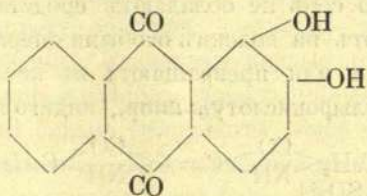
Изъ вышесказаннаго видно, что всю массу настоящихъ красильныхъ веществъ (не цвѣтныхъ соединений) можно разбить на двѣ большихъ группы <sup>1)</sup> кислыхъ красокъ и <sup>2)</sup> основныхъ красокъ. *или 2) neutrals ni Indigo.*

Всѣ многочисленные кислые пигменты, несмотря на свою различную конституцію, обусловленную уже хотя-бы одними кислыми группами (SO<sub>3</sub>H; NO<sub>2</sub>; COOH; OH), относятся при крашеніи различныхъ волокнистыхъ веществъ **вполнѣ аналогично.**

Кислые краски разбиваются на собственно кислые краски, обладающія собственнымъ цвѣтомъ, напр.: тартрацинь

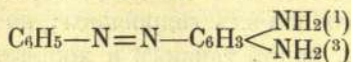


и <sup>2)</sup> протравочныя краски, которыя даютъ нерастворимые окрашенные порошки съ окислами тяжелыхъ металловъ; напр., ализаринъ



Въ этихъ подгруппахъ принципиальная разница еще менѣ замѣтна. Это происходитъ, очевидно, влѣдствіе присутствія кислыхъ группъ, изъ которыхъ самыми важными для насъ представляются —OH группы.

Еще больше сходства въ характерахъ замѣчается въ основныхъ краскахъ, напр.: хризоидинъ





сливаніи растворовъ упомянутыхъ тѣлъ съ таковыми соотвѣтствующихъ пигментовъ образуются нерастворимые осадки (соли), называемые въ технику крашенія лаками. Постоянство такихъ лаковъ измѣнчиво и зависитъ отъ солеобразующихъ группъ: въ то время какъ, напр. сульфогруппа въ нѣкоторыхъ случаяхъ уменьшаетъ способность пигмента къ закрѣпленію, давая менѣе нерастворимыя соединенія, — гидроксильная (отчасти и карбоксильная) группа повышаетъ эту способность. Постоянство зависитъ также отъ рода металловъ, напр., соединенія ализарина съ калиемъ, натріемъ, известью и т. д. разлагаются уже на холоду уксусной кислотой, между тѣмъ какъ ализараты желѣза, хрома, глинозема и олова не разлагаются даже при кипяченіи съ разбавленными минеральными кислотами.

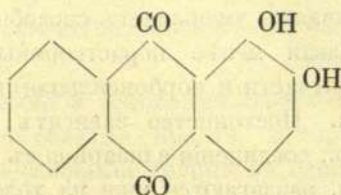
Принимая во вниманіе послѣднее обстоятельство Д-ръ Г. Георіевичъ признаетъ солями только первыя соединенія, вторыя же называетъ лаками, причемъ эти послѣднія соединенія (будто-бы) не представляютъ собою солеобразныхъ соединеній.

Какъ бы тамъ ни было, но здѣсь мы имѣемъ дѣло съ химическимъ соединеніемъ.

Для щелочныхъ пигментовъ съ этой цѣлью примѣняютъ дубильную кислоту, которая даетъ съ ними трудно растворимыя соединенія. Различные кислые пигменты образуютъ съ окислами металловъ нерастворимыя соединенія; эти соли (или лаки) сильно отличаются своей окраской отъ первоначальнаго пигмента. При ализаринахъ цвѣта сильно варьируютъ смотря по природѣ металловъ. Почти всѣ кислые пигменты съ сульфогруппой даютъ нерастворимые осадки съ баріевыми солями, рѣже съ кальціевыми. При протравочныхъ краскахъ закрѣпляющимися лаками являются соединенія такихъ пигментныхъ веществъ съ многоатомными металлами, какъ то, желѣзомъ, алюминіемъ, хромомъ, никелемъ и т. д., такъ какъ соединенія съ баріемъ, свинцомъ и т. д. не закрѣпляются на ткани настолько прочно, чтобы стоило протравлять послѣднюю такими металлическими солями.



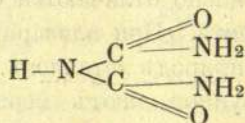
У протравочныхъ красокъ зависимость ихъ способности окрашивать протравы отъ ихъ конституціи еще не вполнѣ изслѣдована. Извѣстно, между прочимъ, что изъ десяти діоксіантрахиноновъ только одинъ ализаринъ представляетъ собою красящее вещество.



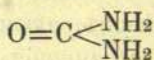
Всѣ же остальные — не причисляются къ краскамъ, потому что они не даютъ съ протравами цвѣтныхъ осадковъ. При всѣхъ три-, тетра- и пентаоксіантрахинонахъ наблюдается тоже самое, т. е., что только тѣ соединенія представляютъ собою красящія вещества, гдѣ двѣ OH группы занимаютъ орто-положеніе  $\alpha-\beta$ .

Замѣчательно необъяснимое свойство OH группы давать окрашенные лаки, которое, очевидно, не зависитъ отъ ея кислотности, такъ какъ болѣе кислая сульфогруппа обладала бы сходнымъ качествомъ.

Между прочимъ М. Heidenhain нашель, что достаточно самыхъ незначительныхъ количествъ углекислыхъ солей калия, натрія и амміака, чтобы получить съ ализаринами цвѣтные растворы. Біуреть



обладаетъ слишкомъ слабой щелочностью, чтобы дать соединеніе съ ализариномъ, но мочевина (Carbamid),



обладающая болѣе щелочнымъ характеромъ, реагируетъ (при нагрѣваніи) съ ализаринами.

Остается еще прибавить о нерастворимых пигментах, напр., о проявительных и альбуминовых красках.

Проявительныя краски образуются на волокнѣ и внутри его какъ въ сосудѣ, и средство ихъ къ волокну обуславливается только нерастворимостью.

Альбуминовыя краски употребляются только въ набивкѣ, и закрѣпленіе обуславливается исключительно створаживаніемъ альбумина.

Красильныя соли могутъ вступать въ обмѣнные соединенія со многими слабыми кислотами и основаніями.

Разсмотримъ опыты R. Gnehm'a и E. Rötheli, доказывающіе возможность вышесказаннаго. (*Zeitschr. für angew. Chemie* 1898 г. тетр. 21 и 22 стр. 486.)

#### I Стеариново- и пальмитиново-кислыя соли.

Gnehm и Rötheli попробовали сначала приготовить эти соединенія путемъ двойного обмѣна пигментныхъ солей съ калиевыми мылами поименованныхъ кислотъ; но оказались затрудненія. Хотя ожидаемая соединенія и образуются тотчасъ-же при смѣшиваніи водныхъ растворовъ обѣихъ солей, но они даютъ эмульсію съ мыльной жидкостью (даже при излишкѣ пигмента), благодаря чему дѣлается невозможнымъ полученіе ихъ въ чистомъ видѣ (филтрованіемъ). Только спустя нѣсколько недѣль выдѣляется извѣстная часть жирнокислой пигментной соли въ видѣ компактныхъ хлопьевъ; но эта соль не представляетъ собою чистаго продукта и даже не поддается очисткѣ.

Gnehm и Rötheli примѣнили другой способъ.

Они вносили основаніе въ расплавленную или растворенную кислоту и очищали образовавшуюся соль; но и тутъ, по ихъ словамъ, приходилось бороться съ разнаго рода затрудненіями. Нѣкоторая часть оставалась безъ измѣненія даже и въ томъ случаѣ, когда оба компонента примѣнялись въ вычисленныхъ по теоріи количествахъ; именно: свободное основаніе оказалось весьма тягостнымъ загрязняющимъ веществомъ.

Самыхъ лучшихъ результатовъ они достигли, работая по слѣдующему способу:

Въ фарфоровой чашечкѣ плавилн приблизительно  $1\frac{1}{4}$  мол. кислоты и затѣмъ сюда-же вносили, при постоянномъ помѣшиваніи 1 мол. тщательно измельченнаго (осажденнаго на холоду амміакомъ) основанія. Сплавъ поддерживали нѣкоторое время въ жидкомъ состояніи и затѣмъ охлаждали. Продуктъ плавленія растворяли послѣ этого въ спирту, затѣмъ прибавляли осторожно воды; при этой операцин сначала выдѣлялась излишняя кислота, которую тщательно удаляли стеклянной ложечкой. Послѣ этого прибавляли еще нѣкоторое количество воды, и тогда выдѣлялась сама пигментная соль; ее отфильтровывали, снова растворяли въ спирту, и повторяли такой процессъ очищенія 2—3 раза. Слѣдуетъ избѣгать всякаго повышенія температуры, такъ какъ часть пигментной соли при нагрѣваніи, повидимому, разлагается.

Полученныя такимъ образомъ пигментныя соли представляютъ собою порошки, обладающіе при медленномъ выпариваніи раствора, характернымъ металлическимъ блескомъ минеральныхъ солей. Всѣ попытки получить ихъ въ видѣ наглядныхъ кристалловъ были безуспѣшны. Даже при сильномъ увеличеніи (подъ микроскопомъ) нельзя было замѣтить кристаллическаго строенія.

Всѣ жирнокислыя соли, приготовленныя Gnehm'омъ и Röthéli, растворялись въ бензолѣ за исключеніемъ таковыхъ парарозанилина и Neu-Rosanilin'a. Всѣ они имѣютъ опредѣленную точку плавленія.

Разсмотримъ эти соли въ отдѣльности.

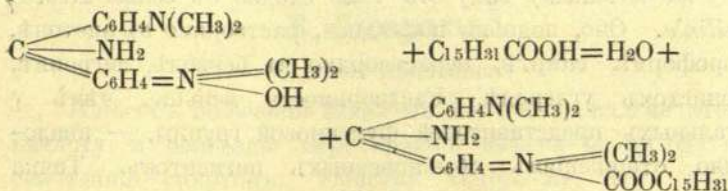
## А. Пальмитаты.

### 1. Соль аурамина.

Полученіе этой соли производится по описанному способу, но съ тѣмъ, однако, условіемъ, чтобы всѣ операцин велись на холоду. При несоблюденіи этой предосторожности наступаетъ такое-же разложеніе, какъ и при обыкновенной

аураминовой соли: — отщепляется амміакъ съ образованіемъ производнаго бензофенона. Соединеніе основанія съ кислотою идетъ лучше всего при простомъ растираніи обоихъ веществъ, смоченныхъ спиртомъ.

Уравненіе реакціи формулируется слѣдующимъ образомъ,



Соль плавится при 57°; представляетъ собою оранжевый порошокъ, легко растворяющійся въ спиртѣ, хлороформѣ, бензолѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, труднѣе въ эфирѣ. Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

### Анализъ.

- а) 0,200 g. вещества дали 0,5578 g. CO<sub>2</sub> и  
0,1770 g. H<sub>2</sub>O
- б) 0,2g вещества дали 14,9cc N при 16°С и 716 mm. давления.

Вычислено по — C <sub>33</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Найдено.
N=8,06 проц. . . . .	8,3 проц.
C=76,00 — . . . . .	76,00 —
H=9,78 — . . . . .	9,88 —

Молекулярный вѣсъ опредѣлялся по способу кипѣнія въ бензолѣ и выразился числомъ 510; по вычисленію — 521.

### 2. Соль *Neurosaniin'a*.

Получается по общему способу. Готовый продуктъ представляетъ собою порошокъ, окрашенный послѣ выпаденія изъ растворителей въ фіолетовокрасный цвѣтъ; но при плавленіи или испареніи раствора порошокъ этотъ

принимаетъ знакомый металлически-зеленый поверхностный отливъ фуксиновыхъ солей. Соль плавится при  $79^{\circ}$ , легко растворяется въ спиртѣ, ацетонѣ, хлороформѣ, но не растворяется въ лигроинѣ, и бензолѣ.

### 3. Парарозанилиновая соль.

По внѣшнему виду это тѣло сходно съ солью *Neurosanilin'a*. Оно, подобно послѣдней, растворимо въ ацетонѣ, хлороформѣ, спиртѣ, нерастворимо въ бензолѣ, лигроинѣ, сѣрнистомъ углеродѣ. Растворимость меньше, чѣмъ у остальныхъ представителей фуксиновой группы, — аналогично отношеніямъ обыкновенныхъ пигментовъ. Точка плавленія соли лежитъ около  $85^{\circ}$ .

### 4. Соль ночной синевы.

Приготавливается по общему способу. Готовый продуктъ представляетъ собою порошокъ темносиняго цвѣта. Точка плавл. около  $88^{\circ}$ . Соль растворима: въ спиртѣ и хлороформѣ синимъ цвѣтомъ, ацетонѣ фіолетовымъ цвѣтомъ — бензолѣ, лигроинѣ, эфирѣ и сѣрнистомъ углеродѣ темно-краснымъ цвѣтомъ.

### 5. Соль кристаллфіолетовой.

Способъ приготовленія аналогиченъ съ таковымъ для другихъ подобныхъ солей. Тѣло представляетъ собою фіолетовый порошокъ, который легко растворяется въ спиртѣ, ацетонѣ, хлороформѣ, лигроинѣ тѣмъ-же фіолетовымъ цвѣтомъ, въ эфирѣ краснымъ цвѣтомъ, въ сѣрнистомъ углеродѣ синимъ цвѣтомъ. Точка плавл. около  $140^{\circ}$ .

### 6. Соль голубой-Викторіи В.

Это соединеніе приготавливается подобно предыдущимъ, оно плавится при  $99^{\circ}$ . Тѣло обладаетъ цвѣтомъ, сходнымъ, приблизительно, съ таковымъ солянокислой соли — темно-синимъ; оно растворимо въ спиртѣ синимъ, въ хлороформѣ фіолетовымъ, въ ацетонѣ синевато-фіолетовымъ, въ бензолѣ краснымъ, лигроинѣ тоже краснымъ цвѣтами.

7. Соль голубой-Викторіи 4R.

Соль представляет собою красновато-синій порошокъ съ точкой плавл. 80°. Ея отношенія къ растворителямъ совпадаютъ съ таковыми соли голубой-Викторіи В. Растворъ въ спирту синяго, въ хлороформѣ и ацетонѣ фіолетоваго, въ бензолѣ и лигроинѣ краснаго цвѣтовъ.

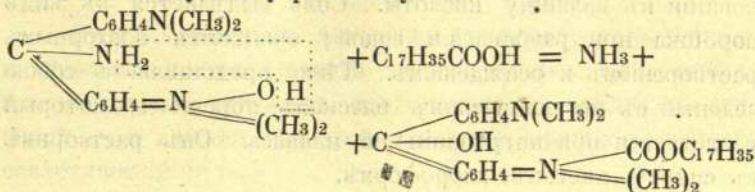
**В. Стеараты.**

8. Соль аурамина.

Способъ полученія такой-же, какъ и для пальмитатовъ: кислоту и основаніе перетирають вмѣстѣ на холоду при смачиваніи спиртомъ. Очистка такова-же, какъ и для остальныхъ тѣлъ. Попытка получить это соединеніе при нагрѣваніи не увѣнчалась успѣхомъ, такъ какъ смѣсь разлагалась и образовывалось тѣло, которое послѣ изслѣдованія оказалось стеариновокислой солью тетраметиль-діамидобензофенона. — Свойства стеариновокислаго аурамина вполнѣ согласуются съ таковыми пальмитата. Аналогично относятся и всѣ остальные полученныя стеариновокислыя соли (см. опис. пальмитатовъ). Точка плавл. аураминъ стеарата 68°.

9. Соль тетраметиль-діамидобензофенона.

Тѣло образуется при продолжительномъ нагрѣваніи на водяной банѣ стеариновой кислоты съ основаніемъ аурамина. (Выдѣляется амміакъ). Его можно получить въ чистомъ видѣ повторной кристаллизаціей изъ спирта. Образуются красивыя свѣтложелтыя иглы, плавающія при 159°. Тѣло это легко растворяется въ спиртѣ, ацетонѣ и хлороформѣ, труднѣе въ эфирѣ и бензолѣ. Реакція идетъ вѣроятно, по слѣдующему равенству.



10. Соль *Neurosanilin'a*.

Точка плавл. 93°.

11. *Парарозанилиновая соль*.

Точка плавл. 98°.

12. Соль *ночной синевы*.

Точка плавл. 101°.

13. Соль *кристаль-фиолетовой*.

Точка плавл. 153°.

14. Соль *юлубой-Виктори В*.

Точка плавл. 113.

15. Соль *юлубой-Виктори 4R*.

Точка плавл. 93°.

16. *Аураминъ-пропионатъ*.

Соль выдѣляется въ видѣ красивыхъ оранжево-желтыхъ кристаллическихъ листковъ при выпариваніи смѣси излишка водной пропионовой кислоты и спиртового раствора красильнаго основанія. Кристаллы получаютъ въ чистомъ видѣ послѣ двухкратнаго отжиманія и перекристаллизовыванія изъ разбавленнаго спирта. Тѣло растворимо въ спирту, ацетонѣ, бензолѣ, лигроинѣ; оно разлагается при нагрѣваніи безъ предварительнаго расплавленія.

17. *Neurosanilin-пропионатъ*.

Получается при подбавленіи спиртоваго раствора основанія къ излишку кислоты. Соль выдѣляется въ видѣ порошка при разбавленіи водой; очищается повторнымъ раствореніемъ и осажденіемъ. Тѣло представляетъ собою зеленый съ металлическимъ блескомъ порошокъ, который разлагается при нагрѣваніи не плавясь. Онъ растворимъ въ спиртѣ, ацетонѣ, хлороформѣ.

## С. Соли амидокислотъ.

### 18. Амидо-уксуснокислый *Neurosarinin*.

Приготовленіе этой соли ведется слѣдующимъ образомъ: основаніе растворяется въ спиртѣ, а кислота въ водѣ, и смѣсь обоихъ растворовъ выпаривается до суха. При очисткѣ пришлось бороться съ затрудненіями. Очистка удалась при раствореніи сухого остатка въ ацетонѣ и осажденіи соли эфиромъ. Такимъ родомъ тѣло получается въ видѣ зеленаго съ металлическимъ блескомъ порошка, который при растираніи пріобрѣтаетъ красный цвѣтъ. Тѣло разлагается, безъ предварительнаго плавленія, при нагрѣваніи выше 300°. Оно легко растворимо въ ацетонѣ и спиртѣ, мало въ водѣ, совершенно не растворяется въ эфирѣ и бензолѣ.

### 19. Амидо-капроновокислый *Neurosarinin*.

(Соль лейцина).

Получается совершенно тѣмъ-же самымъ способомъ какъ и соль гликоколя. Соль растворима въ ацетонѣ и спиртѣ, нерастворима въ бензолѣ. Разлагается, не плавясь, при нагрѣваніи.

### 20. Тирозиновая соль *Neurosarinin*'a.

Получается аналогично соли лейцина. Тѣло представляетъ собою зеленый порошокъ, не имѣющій точки плавленія. Онъ растворимъ въ спирту и ацетонѣ, весьма трудно въ водѣ.

### 21. Амидостеариновокислый *Neurosarinin*.

Въ то время какъ матеріалъ для препаратовъ лейцина и тирозина приготавливался по указаніямъ Бейльштейна изъ костяныхъ стружекъ, для опытовъ съ амидопальмитиновой — и амидостеариновой кислотой пришлось избрать синтетическій путь.



Полученіе велось по способу Hell и Sadowsky.

Жирныя кислоты переводились сначала въ бромпроизводныя, а послѣднія при нагрѣваніи со спиртовымъ амміакомъ подъ давленіемъ — въ амидокислоты.

Для приготовленія соли съ амидостеариновой кислотой— основаніе растворялось въ ацетонѣ, и подбавлялась при кипяченіи кислота до тѣхъ поръ, пока все переходило въ растворъ. Соль выдѣлялась осажденіемъ охлажденнаго раствора эфиромъ и очищалась многочисленнымъ повтореніемъ операций. Она представляетъ собою зеленый порошокъ, не имѣющій точки плавленія.

### 22. Амидопальмитиновокислый *Neurosanilin*.

Полученіе аналогично амидостеариновокислой соли. Отношенія ея при нагрѣваніи и къ растворителямъ также подобны таковымъ послѣдней (т. е., амидостеариновокислой соли).

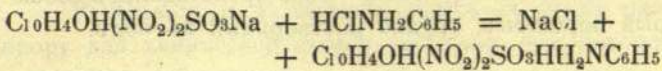
Соли обладаютъ свойствомъ окрашивать животныя волокна изъ разбавленныхъ спиртовыхъ растворовъ; и въ этомъ случаѣ въ баркѣ остаются кислоты, кристаллы которыхъ видны подъ микроскопомъ послѣ испаренія растворовъ.

## D. Соли пигментныхъ кислотъ съ основаніями.

### 23. Анилиновая соль *Нафтоловой желтой S*.

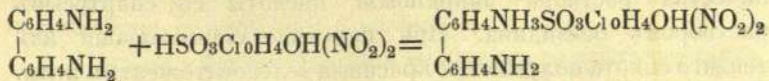
Полученіе удается по двумъ способамъ съ равнымъ успѣхомъ: или при помощи двойного обмѣна красильной соли съ солянокислымъ анилиномъ, или же прямымъ соединеніемъ компонентовъ. Въ первомъ случаѣ смѣшиваютъ и слегка концентрируютъ водные растворы теоретическихъ количествъ обѣихъ солей, причемъ новая соль выдѣляется въ видѣ желтыхъ кристаллическихъ иголочекъ. Во второмъ случаѣ прибавляютъ къ водному раствору свободной красильной кислоты спиртоваго раствора вычисленное количество анилина. Тѣло получается въ чистомъ видѣ послѣ

перекристаллизовыванія изъ горячей воды. Оно растворимо въ водѣ и не имѣеть точки плаванія. Образование идетъ по слѣдующему уравненію:



24. Бензидиновая соль Нафтоловой желтой S.

Получается при смѣшиваніи воднаго раствора двухъ молекулъ кислоты со спиртовымъ растворомъ одной молекулы бензидина. При этомъ соль выдѣляется въ видѣ зелено-вато-желтаго порошка, который послѣ перекристаллизовыванія изъ горячей воды получается въ видѣ кристаллическихъ иголочекъ. Изслѣдованіе обнаружило, что при этомъ всегда образуется только однокислотная соль.



25. Амидопальмитиновая соль нафтоловой желтой S.

Образуется при подбавленіи къ раствору свободной пигментной кислоты раствора амидокислоты въ ледяномъ уксуcѣ. Соль, которая трудно растворима въ горячей водѣ, при этомъ выдѣляется; ее промываютъ долгое время холодной водой, и перекристаллизовываютъ небольшими порціями изъ горячей воды. Она представляетъ собою микроскопическія иголки желтаго цвѣта, которыя плавятся не безъ разложенія.

26. Анилиновая соль Helvetia-синей.

Это тѣло получается при долгомъ кипяченіи свободной пигментной кислоты съ излишкомъ анилина; его очищаютъ промываніемъ холодной водой и разбавленнымъ спиртомъ. Конечный продуктъ представляетъ собою синій порошокъ, не обладающій кристаллической структурой и не имѣющій точки плавленія.

27. *Бензопурпуриновый амидинъ.*

Удалось получить двойнымъ обменомъ натровой соли съ солянокислымъ бензидиномъ. Соль представляетъ собою чернубурый порошокъ, трудно растворимый въ водѣ.

28. *β-нафтоль-оранжевый бензидинъ.*

Получился при подбавленіи раствора свободной кислоты въ водѣ къ спиртовому раствору бензидина. Тѣло выдѣлилось при этомъ въ видѣ краснаго порошка. Очистка производилась водой.

29. *Пикриновокислый бензидинъ.*

Соль была получена смѣшиваніемъ вычисленнаго количества раствора пикриновой кислоты со спиртовымъ растворомъ бензидина. При перекристаллизовываніи изъ теплаго спирта получаютъ красивыя зеленоватожелтыя иглы, не имѣющія точки плавленія. Пикратъ растворимъ въ водѣ и спиртѣ.

30. *Амидоальмитиновокислый пикратъ.*

Амидокислота растворялась въ ледяномъ уксуcѣ и приливался при нагрѣваніи спиртовой растворъ пикриновой кислоты; при этомъ тѣло выдѣлялось въ видѣ маленькихъ трудно растворимыхъ желтыхъ иголочекъ. Очистка производится перекристаллизовываніемъ. Это соединеніе не имѣетъ точки плавленія.

R. Gnehm и E. Rötheli такимъ образомъ доказали опытнымъ путемъ: <sup>1)</sup> что вообще всѣ красильныя основанія способны давать солеобразныя соединенія со сравнительно слабыми кислотами, каковыми и представляются вышеприведенныя жирныя кислоты; <sup>2)</sup> они же способны соединяться и съ амидопроизводными послѣднихъ; т. е., съ такими тѣлами, въ которыхъ кислая группы значительно ослаблены присутствіемъ основныхъ, — и которыя стоятъ ближе по

своему составу къ животному волокну; <sup>3)</sup> что сходнымъ путемъ образуютъ химическія соединенія красильныя кислоты со слабыми основаніями или амидокислотами.

R. Gnehm и E. Rötheli видятъ въ этихъ примѣрахъ опору для химической теоріи крашенія, при которой предполагается образованіе солеобразнаго соединенія между жив. волокномъ и пигментомъ.

Какъ увидимъ ниже, — существуетъ много данныхъ, говорящихъ въ пользу того, что шерстное и шелковичное вещества выражаютъ характеръ амидокислотъ.

## V.

Разсмотримъ теперь какія явленія замѣчаются при окрашиваніи волокнистыхъ веществъ.

Пигментъ воспринимается волокномъ во всѣхъ случаяхъ изъ его раствора медленно, постепенно и чаще всего при нагреваніи. Это извлеченіе пигмента волокномъ идетъ только до извѣстнаго предѣла. Весь процессъ заканчивается обыкновенно въ 1—1,5 часа, послѣ чего волокно уже перестаетъ воспринимать краску, поэтому въ баркѣ всегда остается большее или меньшее количество крас. вещества смотря потому <sup>1)</sup> въ какомъ количественномъ отношеніи находились между собою вода, пигментъ и волокно <sup>2)</sup> на сколько ясно выражены кислыя или основныя свойства его <sup>3)</sup> съ какимъ волокномъ имѣемъ дѣло. Чѣмъ медленнѣе воспринимается пигментъ волокномъ, тѣмъ постояннѣе окраска въ стиркѣ. Изъ болѣе разведенныхъ растворовъ волокно воспринимаетъ, сравнительно, большее количество пигмента, чѣмъ изъ болѣе концентрированныхъ. Самыя первыя частицы пигмента извлекаются изъ раствора скорѣе, затѣмъ скорость восприниманія уменьшается. Благодаря тому что первыя частицы закрѣплены болѣе сильно, — свѣтлая окраска (или густая послѣ нѣсколькихъ моекъ) всегда, сравнительно, постояннѣе темной того-же пигмента.

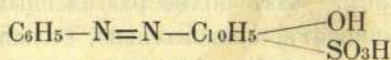
Смыть краску съ однажды окрашеннаго волокна весьма трудно; по большей части нѣкоторая доля пигмента остается сколько-бы мы не брали воды.

Если мы растворимъ нѣсколько, не образующихъ при взаимодействіи осадковъ, пигментовъ въ одной и той-же баркѣ, то замѣтимъ, что для конечнаго результата совершенно безразлично: красимъ-ли мы волокно многими пигментами сразу или поочередно, не придерживаясь никакого порядка, однимъ — затѣмъ другимъ. Единственнымъ условіемъ, въ общемъ, является нагрѣваніе, — иначе можетъ произойти отложеніе одного пигмента поверхъ другого; слѣдовательно, вышесказанное не относится къ тѣмъ пигментамъ, которые образуются тѣмъ или другимъ путемъ на холоду.

Самой цѣлесообразной группировкой всѣхъ пигментовъ, по моему мнѣнію, представляется таковая Георгіевича.

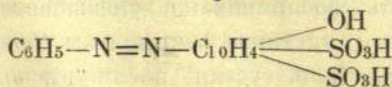
1.) *Кислая краска*, представляющія собою большую частью натронныя соли пигментныхъ сульфокислотъ, а также такія, — которыя имѣютъ карбоксильныя, гидроксильныя и нитро-группы. Способныя къ реакціямъ  $\leftarrow\leftarrow \text{SO}_3\text{H}$ ,  $\leftarrow\leftarrow \text{COOH}$  и  $\leftarrow\leftarrow \text{OH}$  группы. Сюда надо присоединить нитро-группу  $\leftarrow\leftarrow \text{NO}_2$  и атомы Cl—, Br—, J, которые сами не вступаютъ въ реакцію, но усиливаютъ кислотность пигмента. Чѣмъ больше кислыхъ группъ при ароматическомъ ядрѣ пигмента, тѣмъ болѣе становится кислой сама краска.

Примѣръ слабо кислаго пигмента съ одной  $\leftarrow\leftarrow \text{OH}$  и одной  $\leftarrow\leftarrow \text{SO}_3\text{H}$  группами:



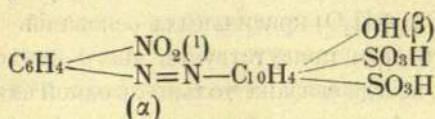
(Кроцеинъ-оранжъ.)

Примѣръ болѣе кислой краски

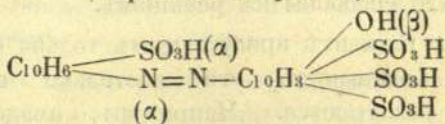


(оражъ g.)

Примѣръ сильно-кислаго пигмента



(нафтіоновая красная)



(понсо 6R)

Шерсть окрашиваютъ кислыми красками съ прибавкою сѣрной кислоты, сѣрнокислаго натра, кислаго сѣрнокислаго натра, квасцовъ, уксусной кислоты, уксуснокислаго аммонія и щавелевокислаго аммонія.\*)

Шелкъ красятъ съ прибавкой сѣрной кислоты, уксусной кислоты, винной кислоты и шелковичнаго клея или мыла и желатина. Для большаго постоянства прибавляется оловянная соль и соляная кислота.

Хлопокъ окрашивается очень плохо, такъ что послѣ крашенія даже не прополаскиваютъ; но, въ случаѣ неизбѣжности, — съ предварительной обработкой основными квасцами; или въ баркѣ, къ которой прибавлены квасцы и поваренная соль; но и тутъ часто предварительно обрабатываютъ оловяннокислымъ натромъ.

## 2) Щелочныя или танниновыя краски.

Основной характеръ и способность къ реакціямъ обусловливается присутствіемъ одной или многихъ амидогруппъ  $\leftarrow \text{NH}_2$ .

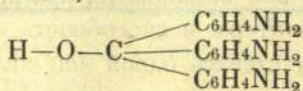
Въ продажѣ красильныя основанія встрѣчаются въ видѣ солей, причѣмъ для образованія этихъ послѣднихъ берутся большей частью соляная или сѣрная кислоты, рѣже уксусная, щавелевая, азотная и даже пикриновая кислоты. Главнымъ же образомъ встрѣчаются соляно-

\*) Въ своемъ мѣстѣ будутъ объяснены цѣль, назначеніе и случаи отдѣльныхъ прибавокъ.

кислые соли или двойные соли съ хлористымъ цинкомъ ( $C_{23}H_{24}N_2 + ZnCl_2 + H_2O$ ) красильныхъ оснований. При этомъ замѣчается, что если присутствуетъ много амидогруппъ, то кислота почти всегда связана только съ одной амидогруппой, а остальные въ большинствѣ случаевъ свободны и болѣе или менѣе мало способны къ реакціямъ.

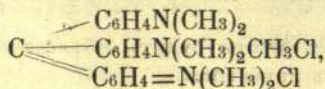
Если въ пигментѣ присутствуетъ только одна амидогруппа, то основность его настолько слаба, что соли легко разлагаются. Напримѣръ, амидоацобензолъ  $C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2$ , который съ кислотами образуетъ весьма непостоянныя соли краснаго цвѣта, разлагаемая уже водою. Диметиль-амидоацобензолъ  $C_6H_5-N=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ . Основной характеръ амидоацобензола, повидимому усиливается введеніемъ въ амидогруппу алкильных остатковъ, потому что соли диметиль-амидоацобензола гораздо постояннѣе чѣмъ таковыя амидоацобензола. Это тѣло употребляется какъ индикаторъ при алкалометрическомъ титрованіи, такъ какъ разбавленный растворъ основанія окрашивается въ красный цвѣтъ самыми незначительными количествами кислоты.

При вступленіи новыхъ амидогруппъ щелочность иногда повышается настолько, что бываетъ трудно приготовить въ чистомъ видѣ, такъ какъ они притягиваютъ углекислоту даже изъ воздуха. Напримѣръ, парарозанилинъ? (какъ карбиоловое основаніе.)



(*pararosanilin*)  
*istarkes Base*

Шерсть окрашивается щелочными красками безъ всякихъ прибавокъ; только вода подправляется уксусной кислотой, чтобы уничтожить жесткость. Если приходится имѣть дѣло съ сильно щелочными красками, напр., метиловой зеленью.



то слѣдуетъ прибавить къ баркѣ амміаку, чтобы освободить основаніе; — иначе волокно не окрашивается, такъ какъ оно не въ состояніи (будучи, какъ увидимъ ниже, слабой амидокислотой) само разложитъ такой соли.

Шелкъ окрашивается съ дробленнымъ (т. е. подкисленнымъ обыкновенно уксусной или винной кисл.) шелковичнымъ клеемъ.

Хлопокъ окрашивается съ предварительной обработкой сначала основными квасцами, пропускомъ на мѣловую барку и танниновый растворъ; или сначала таннируютъ или обрабатываютъ жирно-кислымъ глиноземомъ и затѣмъ красятъ.

Въ практикѣ протравленный танниномъ хлопокъ обрабатывается рвотнымъ камнемъ или другими препаратами сурьмы, напр., замѣной рвотнаго камня, состоящей изъ щавелевокислаго калиеваго окисла сурьмы; при этомъ образуется нерастворимое кислое соединеніе дубильной кислоты съ окисью сурьмы которое легко образуетъ тройную нерастворимую соль съ основными пигментами.

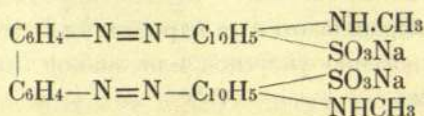
Окраски, полученныя такимъ путемъ отличаются отъ полученныхъ только съ танниномъ большимъ постоянствомъ въ стиркѣ. Прочность усиливается еще болѣе обработкой послѣ крашенія квасцами, двуххромокислымъ калиемъ и танниномъ.

Для получения оттѣнковъ не слѣдуетъ брать кислыхъ красокъ, потому что водные растворы кислыхъ и основныхъ пигментныхъ солей легко реагируютъ другъ на друга, давая соотвѣтствующія нейтральныя краски, которыя всегда нерастворимы и въ большинствѣ случаевъ окрашены въ темный цвѣтъ.

Примѣчаніе. Кромѣ чисто кислыхъ и чисто основныхъ существуютъ кислото-основныя краски, которыя содержатъ одновременно кислыя и основныя группы въ такомъ отношеніи, что пигментъ становится почти нейтральнымъ. Такими красками невозможно прочно окрасить ни шерсть, ни шелкъ ни хлопокъ.



3.) *Солевая или субстантивная краски.* Къ нимъ относятся бензидиновые —, діаминовые — и конгокраски. Напримѣръ, розацуринъ.



Шерсть окрашивается съ прибавкой сѣрнокислаго натра, кислаго сѣрнокислаго натра, поваренной соли, соды, мыла, затѣмъ уксуснокислаго аммонія (сульфоновыя Вауег'а). Она окрашивается болѣе прочно при обрабатываніи хромовыми протравами передъ крашеніемъ или послѣ крашенія.

Шелкъ окрашивается съ прибавкою дробленнаго уксусной кислотой шелковичнаго клея.

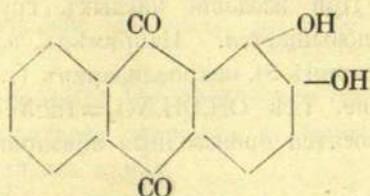
Хлопокъ окрашивается съ прибавкою хлористаго натра, сѣрнокислаго натра, соды, поташа, фосфорнокислаго натра и мыла. Закрѣпляются эти краски горячими растворами металлическихъ солей (мѣдный купоросъ, фтористый хромъ и двуххромокислый калий), но при этомъ измѣняется цвѣтъ и въ лучшемъ случаѣ оттѣнокъ.

4.) *Протравочныя краски.* Принадлежать въ сущности къ кислымъ краскамъ, такъ какъ содержатъ кислыя  $\leftarrow\leftarrow\text{OH}$  и  $\leftarrow\leftarrow\text{COOH}$  группы. Отличаются отъ собственно кислыхъ красокъ тѣмъ, что сами по себѣ по большей части слабо окрашены, но даютъ ярко окрашенные соли съ окислами тяжелыхъ металловъ, трудно растворимыя и свѣтопостоянныя.

Почти всѣ пигменты встрѣчаются въ продажѣ въ видѣ солей, между прочимъ какъ протравочныя краски по большей части встрѣчаются въ видѣ свободныхъ кислотъ.

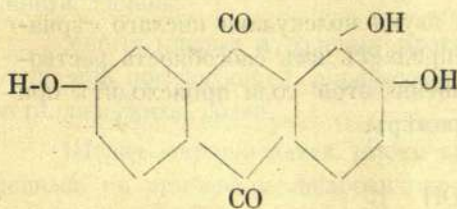
Къ протравочнымъ краскамъ относятся, напримѣръ, ализаринъ и древесныя краски.

Ализаринъ представляетъ собою 1,2 диоксидантрахинонъ:

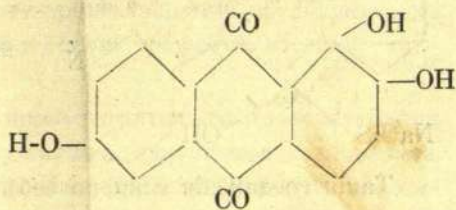


Оба гидроксила придаютъ ализарину и его родствен-  
нымъ тѣламъ слабо кислый характеръ.

Выше уже было упомянуто, что только такія тѣла  
способны давать красиво окрашенные нерастворимые кра-  
сильные лаки, которыя содержатъ двѣ гидроксильныя  
группы въ орто-мѣстахъ рядомъ съ карбонильной группой.  
Продажные сорта ализариновъ, напримѣръ, синеватый  
ализаринъ и желтоватый ализаринъ (послѣдній содержитъ  
изопурпуринъ и флавопурпуринъ, отчего и зависитъ желто-  
ватый оттѣнокъ:



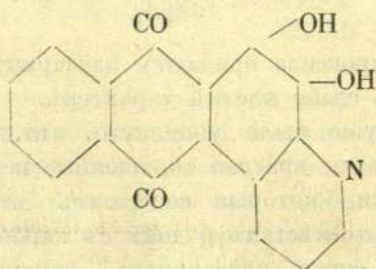
изопурпуринъ  
1:2:7



флавопурпуринъ)  
1:2:6

слабо окрашены въ желтоватый, буроватый, или красно-  
ватый цвѣта (впрочемъ есть и ярко окрашенные сорта).

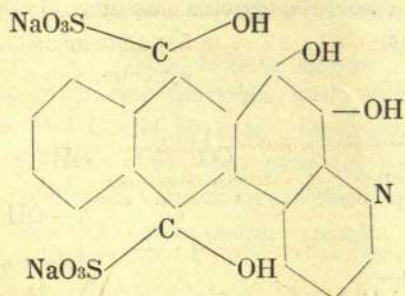
Они по большей части нерастворимы въ водѣ, растворимы въ спиртѣ. При введеніи кислыхъ группъ кислотность ализариновъ повышается. Напримѣръ, ализаринъ сульфокислота (ализаринъ S), нитроализаринъ (главнымъ образомъ  $\beta$ -соединеніе, гдѣ  $\text{OH.OH.NO}_2=1:2:3$ ). Къ этимъ же краскамъ относятся производныя ализаринъ-хинолина



*alizarin bl*

Напримѣръ ализаринъ — синяя S, ализаринъ - индиго-синяя и т. д.

Въ продажѣ они встрѣчаются большею частью въ соединеніи съ одной или двумя молекулами кислаго сѣрнисто-кислаго натра, что придаетъ имъ способность растворяться въ водѣ. Соединеніе этой соли происходитъ при кетоновой группѣ. Напримѣръ.



= ализариновая синь.

Такія соединенія сами по себѣ сильно окрашены, но все таки не могутъ быть примѣняемы безъ протравъ; только съ послѣдними получается настоящая окраска.

Со щелочами всѣ ализарины даютъ растворимыя, часто красиво окрашенныя соли.

Ализариновые окраски выдаются своимъ постоянствомъ не только по отношенію къ мылу, но даже къ хлорной извести.

Шерсть окрашивается предварительно протравленная.

Глиноземная протрава наносится въ баркѣ съ растворомъ квасцовъ и виннаго камня.

Хромовая протрава наносится въ баркѣ съ двухромовокислымъ калиемъ и виннымъ камнемъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр., при галиевѣ, ализариновой бурой и др. представляющихъ собою натронныя соли красильныхъ кислотъ, прибавляютъ уксусной кислоты. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ окрашиваютъ въ слабо амміачной баркѣ и затѣмъ прибавляютъ уксусной кислоты. При крашеніи въ одной баркѣ въ послѣдней находится и металлическая соль (служащая протравой) и пигментъ: но сюда - же прибавляютъ еще и щавелевую кислоту или винный камень.

Многія кислыя и солевья краски закрѣпляются послѣ крашенія послѣдующей обработкой горячими растворами металлическихъ солей.

Шелкъ окрашивается также предварительно протравленный, съ прибавкою шелковичнаго клея, нейтрализованнаго уксусной кислотой, съ прибавкою уксуснокислой извести и пр.

Хлопокъ окрашивается протравленнымъ предварительно обработкой металлическими солями, разными маслами, танниномъ, известью и т. д.

Хлопокъ сначала пропитывается соответствующими металлическими окислями, затѣмъ взмучиваютъ ализаринъ въ водѣ, опускаютъ протр. хлопокъ и нагрѣваютъ до кипѣнія. Хотя отъ ализарина растворяются въ водѣ только слѣды, но этого достаточно, чтобы происходило постепенное образованіе лака. Яркіе цвѣта получаются на глиноземной протравѣ съ помощью масляныхъ протравъ и обработкой на жесткой (известковой) водѣ.

Растительныя и животныя краски (въ преобладающемъ количествѣ) также представляютъ собою протравочныя крас. вещества.

Къ нимъ относятся экстракты: кверцитронъ, желтый грушковый, куркумовый, кампешевый, кашу, красное дерево, желтое дерево, кошениль и др.

Одно время полагали, что квасцы въ соединеніи съ животнымъ волокномъ дѣйствуютъ сильнѣе на растворы пигмента образуя прочный лакъ, чѣмъ сами по себѣ или вмѣстѣ съ хлопкомъ.

Къ такому убѣжденію приводили слѣдующіе факты: 1) растворы синяго дерева — кампеша относятся къ раствору квасцовъ, какъ къ кислотѣ; растворъ отъ ихъ дѣйствія принимаетъ желтый цвѣтъ, но осадка не получается. 2) Отваръ фернамбуковаго дерева окрашивается растворомъ квасцовъ въ красный кармоазинный цвѣтъ, но остается прозрачнымъ. 3) Отваръ кошенили окрашивается растворомъ квасцовъ въ кармоазинный цвѣтъ, не давая при этомъ осадка. Говорили такъ: осадки образуются только тогда, когда прибавятся другія условія для осажденія глинозема, тогда это основаніе, выпадая въ видѣ хлопьевъ захватываетъ съ собою и пигментъ.

Уже Frohwein объяснилъ эти явленія. Именно, осадки образуются (какъ въ этихъ случаяхъ, такъ и во многихъ другихъ) только тогда, когда прибавляютъ осторожно лишь незначительное количество раствора квасцовъ и къ тому-же при нагрѣваніи. При быстромъ подливаніи наблюдается вышеописанное явленіе. Тоже самое происходитъ, если вмѣсто раствора квасцовъ взять таковой хлористаго олова, примѣняемаго часто въ видѣ т. н. физики вмѣстѣ съ пигментомъ при крашеніи шелка. И такъ: если прибавить къ воднымъ вытяжкамъ, напр., синяго или краснаго деревъ, только немного раствора квасцовъ (скажемъ, одну или двѣ капли на большую пробирку полную красильнаго раствора) и нагрѣть (или же оставить нѣкоторое время въ покоѣ), то вытяжка синяго дерева даетъ темно-сине-фіолетовый—,

вытяжка красного дерева — красный осадки, которые оба растворимы краснымъ цвѣтомъ въ избыткѣ осаждающаго вещества.

При своемъ изслѣдованіи гематоксилина (Journal für pract. Chemie Bd. 26 стр. 205) Эрманъ упомянулъ, что желѣзные квасцы образуютъ въ растворѣ гематоксилина незначительный черно-фіолетовый осадокъ только спустя нѣкоторое время, что, напротивъ того, глиноземные квасцы обуславливаютъ образованіе раствора свѣтло-краснаго цвѣта, но не осадка. Эти данныя оказываются вѣрными въ томъ случаѣ, если прибавить къ гематоксину только немного желѣзныхъ квасцовъ; именно, тогда то и образуется при нагрѣваніи или продолжительномъ покоѣ чернофіолетовый осадокъ, который, однако снова растворяется въ избыткѣ осадителя темнофіолетовымъ цвѣтомъ, и потому при большой прибавкѣ послѣдняго вообще не образуется. Гематоксинъ не даетъ осадка даже при весьма незначительной прибавкѣ квасцовъ.

Разница въ отношеніяхъ между желѣзными и глиноземными квасцами объясняется слѣдующимъ образомъ. Собственно красящее вещество сянго дерева не гематоксинъ, но образующійся изъ него гематинъ. Квасцы не въ состояніи превратить гематоксинъ въ гематинъ, но это въ состояніи сдѣлать желѣзные квасцы, потому что окись желѣза дѣйствуетъ на очень легко окисляющійся гематоксинъ окислительно и образующійся гематинъ даетъ съ закисью или окись-закисью желѣза нерастворимый осадокъ. Этотъ осадокъ легко окисляется на воздухѣ, и если его растворить въ избыточномъ количествѣ желѣзныхъ квасцовъ, то растворъ теряетъ на воздухѣ свой цвѣтъ и становится зеленоватымъ. Даже въ уже обезцвѣченномъ растворѣ можно обнаружить присутствіе закиси желѣза помощью желѣзосинеродистаго калия.

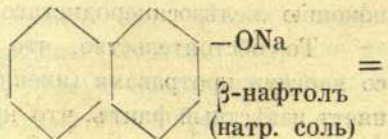
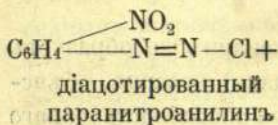
То обстоятельство, что гематоксинъ не образуетъ со многими протравами (именно, квасцами) красокъ, объясняетъ извѣстный фактъ, что красильная способность сянго

дерева увеличивается смачиваніемъ наструганнаго дерева и выкладываніемъ на воздухъ; при этомъ гематоксилинъ превращается въ красящій гематинъ.

Растворъ гематина въ водѣ желтобурого цвѣта. Если прибавить къ последнему излишекъ раствора квасцовъ, то онъ становится темно-красно-фіолетовымъ, но не образуетъ осадка ни при стояннн, ни при нагрѣванн; но если прибавить вмѣсто этого какъ разъ столько квасцовъ, чтобы желтобурое окрашиваніе только что начинало переходить въ красное, то жидкость даетъ тотчасъ при нагрѣванн темнофіолетовый осадокъ, при отфильтрованн котораго получается желтобурый растворъ. Если жидкость очень концентрирована и применялось для образованн осадка очень мало квасцовъ, то можно образовать изъ желтобурого фильтрата второй осадокъ осторожной прибавкой квасцовъ и нагрѣваніемъ; это будетъ происходить до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, количество свободной кислоты не увеличится настолько, что соединеніе гематина съ глиноземомъ останется въ растворѣ.

5) Кубовыя краски. Напримѣръ индиго. Сами краски нейтральны и способны переходить въ растворимыя лейко-соединенія, которыми пропитываютъ волокно и получаютъ обратно нерастворимый пигментъ при вывѣшиванн на воздухъ и окисленіемъ лейкосоединенія (т. е. возстановленнаго) кислородомъ атмосферы.

6) Проявительныя краски. Напримѣръ, паранитроанилиновая красная. Хлопчатобумажное волокно пропитывается  $\beta$ -нафтоломъ въ щелочномъ растворѣ и пропускается на діациотированный паранитроанилинъ, къ которому прибавленъ уксуснокислый натръ, служащій для обезвреживанн избыточной соляной кислоты (выдѣляющаяся уксусная кислота не вредна). Реакція слѣдующая





паранитроанилиновая красная.

Аналогичнымъ образомъ получаютъ на волокнѣ всѣ остальные проявительныя краски. Если волокно окрашено пигментомъ, имѣющимъ свободную амидогруппу, то можно діациотировать и комбинировать на волокнѣ.

7) *Альбуминовая краски.* Напримѣръ, киноварь, верьгинь, ультрамаринъ и т. п. Пигментъ смѣшивается съ альбуминовымъ густымъ растворомъ, и смѣсь набивается на ткань, затѣмъ запаривается (или кислуется), причемъ альбуминъ створаживается и закрѣпляетъ пигментъ.

8) *Черный анилинъ.* Волокно пропитывается растворомъ анилиновой соли и затѣмъ окисляется различными окислителями, напр., калиумъ - хлоратомъ, небольшими количествами хлорной мѣди и т. п., причемъ получается черный нерастворимый пигментъ, формула котораго по всей вѣроятности, слѣдующая  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ .

Мы ограничимся этими группами и не станемъ разсматривать крашенія другими красками.

## VI.

Разсмотримъ теперь: что обусловливаетъ (или вѣрнѣе: что можетъ обусловить) извѣстное сродство прядильныхъ волоконъ къ пигментамъ.

Начнемъ съ физическихъ и химическихъ свойствъ шерсти и шелка.

Если разсматривать шерсть подъ микроскопомъ, то ясно и отчетливо увидимъ чешуйчатая волокна. Картина такая (при сильномъ увеличеніи на рисункѣ), какъ будто



свернутые промасленные цилиндрики бумаги были вложены, образуя неправильный столбикъ, другъ въ друга. Благодаря такому строенію, нѣсколько волоконъ при соприкосновеніи сцѣпляются иногда настолько сильно, что легче разорвать, чѣмъ разъединить такой пучекъ волоконъ; эти чешуйки и обуславливаютъ способность шерсти къ свойлачиванію.

Волокно раздѣляется на наружный чешуйчатый слой роговидныхъ неравномѣрныхъ пластинокъ, отъ расположенія и рода которыхъ зависитъ блескъ волокна и его способность болѣе или менѣе легко воспринимать воду и растворы. Сорта шерсти съ твердыми чешуйками трудно смачиваются и пропитываются водою и растворами; корковый слой состоитъ изъ плоскихъ веретенообразныхъ разбросанныхъ клѣточекъ, рогообразнаго характера. Этотъ слой обуславливаетъ крѣпость волокна и видѣнъ подъ микроскопомъ обрисованный черточками; онъ же притягиваетъ пигменты сильнѣе, чѣмъ внѣшнія чешуйки. При мерсеризаціи (обработкѣ холоднымъ и концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго калия, съ послѣдующей тщательной промывкой) внѣшняя кожа сходитъ и обнажается корковый активный слой. Лучшее восприниманіе подкисленныхъ растворовъ пигментовъ и протравъ объясняется нѣкоторыми тѣмъ, что при нагрѣваніи со слабыми кислотами раздвигаются покрывающія шерстяное волокно чешуйки, обнажаются эпителиальныя клѣточки и внутреннія волокнистыя клѣточки становятся болѣе доступными для примѣняемыхъ жидкостей. Сходно съ этимъ объясняютъ почему карбонизированная шерсть окрашивается темнѣе и скорѣе, чѣмъ обыкновенная шерсть. Третій слой, называемый мозговымъ слоемъ не такъ важенъ и часто отсутствуетъ, чѣмъ обуславливается даже достоинство шерсти.

Благодаря пористости волокна, послѣднее, во первыхъ, легко пропитывается растворами, скажемъ, солей, пигментовъ и пр.,—во вторыхъ, медленно воспринимаетъ довольно значительное количество воды (до 40<sup>0</sup>/о), не становясь

влажной на видъ или на оцупь; но смачивается съ трудомъ благодаря маслянистости. Въ теплой водѣ шерстяное волокно набухаетъ, становится мягкимъ и пластичнымъ; въ такомъ состояннн оно обладаетъ еще большей адсорпционной способностью къ кислотамъ, солямъ и пигментамъ.

По своему химическому составу шерсть состоитъ изъ органическихъ веществъ, содержащихъ азотъ, еще не вполне изслѣдованныхъ благодаря сложности состава и легкой разлагаемости при попыткахъ получить въ чистомъ видѣ. Вполнѣ очищенное волокно по своему химическому составу причисляется къ протеиновымъ веществамъ т. е. бѣлковымъ — альбуминоиднымъ. Шерстное вещество называется кератиномъ.

Элементарный анализъ не даетъ вѣрныхъ результатовъ, такъ какъ шерсть невозможно высушить безъ того, чтобы часть не разложилась. Приблизительно составъ слѣдующій: C=49, 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; H=7, 57<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; O=23, 61<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; N=15, 86<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S=0,8—3, 86<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

При кипяченнн съ водою въ послѣднюю всегда переходятъ органическія вещества и сѣра; первыя даютъ осадки съ серебряными и свинцовыми солями и обладаютъ поэтому, по всей вѣроятности кислыми свойствами. При кипяченнн съ постоянно свѣжими количествами воды можно удалить всѣ растворимыя вещества. Если обработать 50 гр. шерсти 1500 к/ст. воды, то сухого остатка будетъ 0,825 гр. т. е. 1,65<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Остатокъ этотъ имѣетъ видъ рогообразнаго вещества, растворяется въ водѣ и нерастворяется въ спиртѣ.

Присутствіе сѣры обусловливаетъ образованіе на шерсти темныхъ пятенъ при соприкосновеннн со стѣнками оловянныхъ, мѣдныхъ, свинцовыхъ и т. п. сосудовъ. Кипящій растворъ окиси свинца въ вѣдомъ натрѣ тотчасъ окрашиваетъ шерсть въ темный цвѣтъ и даетъ возможность такимъ образомъ отличить шерсть отъ шелка и хлопка. Еще до сихъ поръ не выяснена та роль, которую играетъ сѣра въ шерсти. По Chevreul'ю она присутствуетъ въ двухъ видоизмѣненннхъ. При кипяченнн съ водою, какъ

было упомянуто, сѣра отчасти удаляется, причемъ структура волокна не измѣняется, и отношеніе къ растворамъ солей и пигментовъ остается тѣмъ же. Большая же часть сѣры удаляется обработкой слабыми растворами щелочей, причемъ структура волокна начинаетъ измѣняться. Всю сѣру невозможно удалить безъ разрушенія цѣлости волокна, что, отчасти, доказываетъ химическое соединеніе съ кератиномъ.

Зола содержитъ сульфаты, фосфаты и силикаты калия, извести, отчасти желѣза и марганца общимъ количествомъ отъ 0,04 до 3,3<sup>0</sup>/о.

Кромѣ этого шерсть содержитъ еще жировыя вещества, которыя нельзя назвать собственно жирами, потому что они не содержатъ глицериновъ. Составъ ихъ сложенъ и еще мало изслѣдованъ; они состоятъ изъ холестериновыхъ и изохолестериновыхъ эстеровъ жирныхъ кислотъ  $C_{26}H_{43}O - C \equiv O C_{17}H_{33}$ , свободнаго холестерина  $C_{26}H_{43}OH$  и изохолестерина.

Шерстный потъ удаляется весь при промывкѣ, и поэтому останавливаться на этомъ вопросѣ не стоитъ.

Какъ уже выше было упомянуто шерстное вещество состоятъ изъ кератина — вещества, обладающаго, какъ стараются доказать, амфотерной реакціей, т. е., характеромъ амидо-кислоты (по Кнехту) формулы  $R - \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$  гдѣ R представляетъ собою сложную группу. Вѣроятность этого подтверждается образованіемъ аспарагиновой кислоты  $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$  изъ бѣлковыхъ веществъ (образующейся также при обмыливаніи аспарагина  $C_2H_3 \cdot (NH_2)(CO \cdot NH_2)COOH$ .) Благодаря этому примѣру нѣкоторые предполагаютъ, что если въ шерсти нѣтъ вещества, представляющаго собою амидокислоту, то она можетъ образоваться во время крашенія (ниже объ этомъ будетъ упомянуто нѣсколько подробнѣ).

Не смотря на то, что изслѣдованія Weil'a сдѣлали вѣроятнымъ присутствіе въ шерсти амидогруппы, опыты въ этомъ направленіи продолжались и P. Richard'у (Chem. Ztg. 1888 г. стр. 1378) удалось демонстрировать присутствіе

этихъ группъ въ шерсти и шелкѣ, какъ ему казалось, ad oculos.

Именно, если шерстяное волокно обрабатывать въ продолженіи сутокъ сильно разведеннымъ кислымъ растворомъ нитрита, то оно (приобрѣтая при этомъ соломенно-желтый цвѣтъ) относится какъ діазосоединеніе. При погруженіи въ щелочные растворы феноловъ образуются яркіе, смотря по выбору фенола, красные, оранжевые или бурые цвѣта (соединенія). Если прокипятить діазотированную шерсть съ соляной кислотой, то она послѣ этого относится къ діазосоединеніямъ какъ феноль. (Въ практику, однако, эти способы не вошли). Такимъ образомъ Richard'у казалось, что шерсть можетъ діазотироваться и соединяться съ фенолами, т. е., что она представляетъ собою нѣчто вродѣ ароматическаго амина (Farben Industrie 1888—89 г. стр. 81).

Разсмотримъ нѣкоторые опыты E. Knecht'a. Если кипятить овечью шерсть съ умѣренно концентрированной сѣрной кислотой (2 ч. конц. сѣрной кислоты и 3 ч. воды), то она спустя два часа вся перейдетъ въ растворъ. Свѣтлобурый разведенный растворъ, отфильтрованный отъ незначительнаго остатка, при нейтрализаціи даетъ творожистый осадокъ, который при высушиваніи превращается въ твердую аморфную бурога цвѣта массу, легко растворимую въ щелочахъ и съ трудомъ въ кислотахъ. Новый кислый растворъ, или-же первоначальный сѣрнокислый растворъ, образуетъ съ воднымъ растворомъ кислыхъ пигментовъ интенсивно окрашенные осадки, которые не растворяются ни въ водѣ, ни въ разведенныхъ кислотахъ, но легко растворимы въ щелочахъ. Сходно съ этимъ относился и шелкъ.

Эти результаты, сильно говорящія за химическую теорію крашенія животныхъ волоконъ были подтверждены работами F. Breinl'a (Zeitschrift für angewandte Chemie 1888 г. стр. 690), Кислые растворы лейцина ( $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$ ), — постоянный гнилостный продуктъ бѣлковыхъ веществъ, получаемый изъ послѣднихъ кипяче-

нiемъ со щелочами или кислотами) и тирозина ( $C_6H_4(OH)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$  (1:4), образующiйся изъ бѣлковыхъ веществъ, рога и т. д. при кипяченiи съ сѣрной кислотой), представляющiе собою, какъ увидимъ ниже, продукты разложенiя шерсти не даютъ съ кислыми пигментами ни малѣйшаго помутнѣнiя.

Если растворить шерсть въ разведенной натронной щелочи, затѣмъ нейтрализовать и профильтровать, то такой фильтратъ также даетъ съ кислыми пигментами осадки.

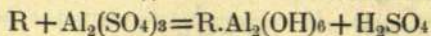
Вreinl получилъ посредствомъ кипяченiя съ соляной кислотой или ѣдкимъ натромъ (разведенными растворами) и даже долгимъ кипяченiемъ съ водою растворимыя вещества, которыя осаждаютъ пигменты изъ ихъ растворовъ.

Слѣдовательно, при обработкѣ шерсти по вышеописанному способу, послѣдняя, если и давала отчасти продукты своего разложенiя лейцинъ и тирозинъ (лейцинъ и тирозинъ не даютъ осадковъ съ кисл. пигментами), то въ главной массѣ измѣненiя шли въ другомъ направленiи (продукты давали осадки).

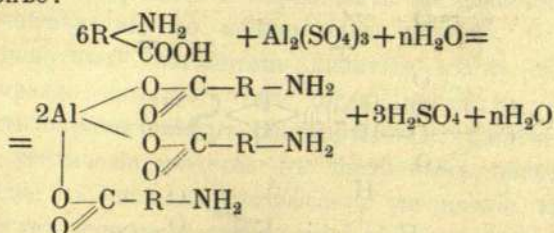
По изслѣдованiямъ Кнехта шерсть по всей вѣроятности, представляетъ собою соединенiе, содержащее въ молекулѣ одну амидо- и одну карбоксильную группы, но дальнѣйшiе опыты и наблюденiя заставили предполагать, что присутствуютъ нѣсколько карбоксильныхъ группъ.

Въ самомъ дѣлѣ, шерсть разлагаетъ особымъ образомъ металлическiя соли въ водномъ растворѣ. Если, напримѣръ, кипятить шерсть съ растворами сульфатовъ, хлоридовъ или нитратовъ нѣкоторыхъ металловъ, какъ-то, алюминiя, желѣза, хрома, олова, мѣди, цинка и др., то она закрѣпляетъ незначительную часть металла въ видѣ гидрата, основнiй соли или чистаго металла, въ то время какъ въ растворѣ переходитъ или кислая соль или рядомъ съ нормальной солью обнаруживается свободная кислота, чего не могло-бы быть, если-бы существовалъ только одинъ карбоксиль. Пояснимъ это формулами. По Gilet шерсть R разлагаетъ

металлическія соли и соединяется съ основаніями; напримѣръ,

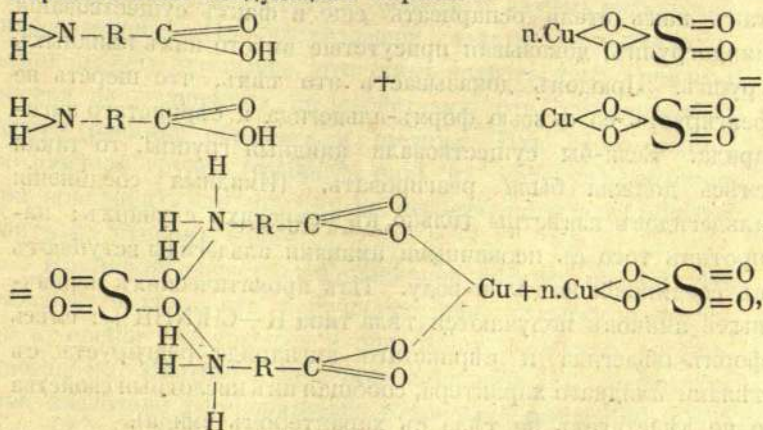


или вѣрнѣе:

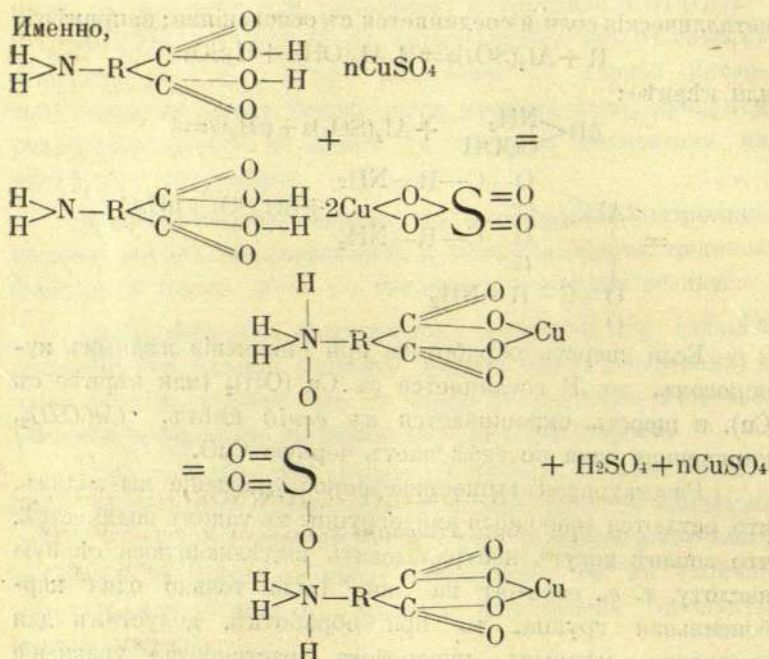


Если шерсть обработать при кипяченіи мѣднымъ купоросомъ, то R соединяется съ Cu (OH)<sub>2</sub> (или вѣрнѣе съ Cu), и шерсть окрашивается въ *синій* цвѣтъ. Cu(OH)<sub>2</sub>, кипяченная сама по себѣ даетъ черную CuO.

Разсматривая вышеприведенное уравненіе мы видимъ, что остаются свободныя амидогруппы въ такомъ количествѣ, что вполне могутъ нейтрализовать выдѣляющуюся сѣрную кислоту, т. е., если-бы на лицо была только одна карбоксильная группа, то при обработкѣ, допустимъ для краткости, мѣднымъ купоросомъ (растворомъ) уравненіе выразилось-бы слѣдующимъ образомъ:



т. е., растворъ оставался-бы нейтральнымъ, но на самомъ дѣлѣ онъ становится кислымъ, а это возможно только въ присутствіи двухъ карбоксильныхъ группъ.



Но и эта поправка формулы Кнехта оказалась недостаточной, так какъ стали оспаривать еще и фактъ существованія амидогруппъ, доказывая присутствіе вмѣсто нихъ имидныхъ группъ. Придомъ доказываетъ это тѣмъ, что шерсть не реагируетъ со смѣсью формъ-альдегида и сѣрнистаго ангидрида. Если-бы существовали амидныя группы, то такая смѣсь должна была реагировать. (Имидныя соединенія альдегидовъ извѣстны только въ немногихъ случаяхъ; напротивъ того съ первичными аминами альдегиды вступаютъ въ соединенія выдѣляя воду. Изъ ароматическихъ первичныхъ аминовъ получаютъ тѣла типа  $\text{R}-\text{CH}(\text{NHR}^1)_2$ ; смѣсь формъ-альдегида и сѣрнистаго ангидрида реагируетъ съ тѣлами амиднаго характера, сообщая имъ кислотныя свойства и не дѣйствуетъ на тѣла съ характеромъ имида).

Слѣдующее доказательство въ пользу присутствія имидной группы приводится V. Flick'омъ. Если проплюсовать шерсть растворомъ виннокаменной кислоты (чтобы

въ свое время выдѣлать кислый нитритъ изъ его соли), высушить, набить растворъ нитрита (съ загусткой), вторично высушить, промыть и окрашивать кислыми или щелочными пигментами, то можно ясно увидѣть, что при окраскѣ щелочными пигментами набитыя мѣста окрашиваются гораздо сильнѣе, чѣмъ тогда, когда мы будемъ производить окрашивание въ растворѣ кислыхъ пигментовъ. Ясно, что увеличеніе сродства къ щелочнымъ пигментамъ и уменьшеніе къ кислымъ доказываетъ увеличеніе кислотныхъ свойствъ шерсти и уменьшеніе ея основныхъ —, а это можетъ случиться только при образованіи NO группъ изъ имидныхъ, но не  $\leftarrow \leftarrow N=N \rightarrow \rightarrow$  изъ амидныхъ. Именно, подобно образованію нитрозосоединеній изъ вторичныхъ основаній:  $(CH_3)_2N-H + NO \cdot OH = (CH_3)_2-N-N=O + H_2O$ , или  $C_6H_5NHCH_3 + HO-N=O = H_2O + C_6H_5N(NO)(CH_3)$ . Измѣненіе же цвѣта при обработываніи фенолами и основаніями объясняется соединеніемъ послѣднихъ съ нитрозоаминовымъ видоизмѣненіемъ шерсти.

Отсутствіе амидной группы доказываетъ также слѣдующій опытъ E. Bentz и Frank J. Farrel (Färb. Ztg. 1898 г. стр. 202). Они діацировали шерсть и затѣмъ разрушали діациосоединеніе. При изслѣдованіи свойствъ энть-амидированной шерсти оказалось, что (какъ шерсть, такъ и шелкъ) таковая не отличается по свойствамъ отъ обыкновенной шерсти (равнымъ образомъ и шелкъ). Изъ этого видно, что амидная группа (говорятъ они) въ молекулѣ волокна (при крашеніи) или совсѣмъ не играетъ роли или таковая стоитъ на второмъ планѣ.

Принимая существованіе имидной группы явленіе это объясняется тѣмъ, что полученное ими нитрозосоединеніе при крашеніи разрушалось и шерстяное вещество регенерировалось. (Нитрозоамины при кипяченіи съ разбавленными кислотами регенерируютъ вторичныя основанія).

Вполнѣ правдоподобно также объясненіе Zacharias'a возникновенія окрашенныхъ соединеній при обработкѣ шерсти нитритомъ и затѣмъ фенолами (Färb. Ztg. 1901 г. стр. 150).



Онъ говоритъ : „Шерсть, послѣ погруженія въ разведенный растворъ нитрита, при обработкѣ щелочнымъ растворомъ фенола, получаетъ извѣстную окраску; это объясняется тѣмъ, что шерсть представляетъ собою амидокислоту (!), какъ таковая диацотируется и комбинируется съ фенолами образуя адосоединенія. Объ этомъ явленіи и говорили и писали уже достаточно (Richard, Bentz & Ferell, Prud'homme, Flick, Grandmougin и Bourry). Въ концѣ концовъ оказалось, что съ феноломъ вообще нельзя получить окраски (хотя соотвѣтствующее соединеніе анилина окрашено въ желтый цвѣтъ) и что только высокоатомные фенолы и амины способны давать подобныя окрашенныя соединенія; это обстоятельство осталось незамѣченнымъ. Я (Zacharias) объясняю это явленіе образованія краски прямымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на упомянутыя тѣла, которыя, какъ извѣстно, обладаютъ легкой способностью окисляться. Образовавшіяся краски обладаютъ многими общими свойствами хиноксимовыхъ пигментовъ“ (при воздѣйствіи азотистой кислоты на фенолы получаютъ окрашенныя соединенія —

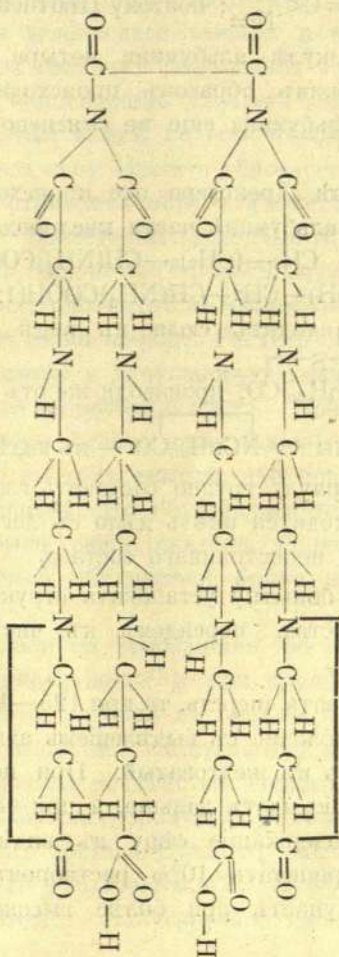
хинонъ-оксими  $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle =\text{O}$ ) „и потому ясно, что аналогичны имъ. Какъ извѣстно феноль даетъ слабо окрашенный хиноксимъ, — вотъ почему и невозможно красить по этому способу растворами фенола.

Недавно патентировались способы крашенія, по которымъ шерсть обрабатывалась сначала растворомъ фенола и затѣмъ подкисленнымъ растворомъ нитрита, или же азотистую кислоту выдѣляли запариваніемъ; въ этихъ случаяхъ образованіе краски возможно объяснить исключительно прямымъ дѣйствіемъ на феноль азотистой кислоты. Но что шерсть играетъ при этомъ извѣстную, пока еще невыясненную, роль доказывается тѣмъ обстоятельствомъ, что повтореніе этихъ манипуляцій не даетъ тѣхъ-же результатовъ“.

Наибольшаго довѣрія заслуживаетъ формула Шютценбергера, составленная имъ на основаніи изученія продуктовъ уплотненія альбумоидовъ и альбуминоидовъ.

О веществѣ шерстянаго волокна можно сказать въ заключеніе слѣдующее. Кератинъ шерсти принадлежитъ къ классу альбумоидовъ (представляющихъ собою нерастворимыя, отчасти неперевариваемыя, бѣлковыя вещества) именно, производныхъ собственно бѣлковыхъ веществъ — альбуиноидовъ (альбуинъ, глобулинъ и др.), представляющихъ собою азотистыя вещества, находящіяся въ эпидермисѣ, ногтяхъ, волосахъ, перьяхъ и пр. и содержащія, кромѣ того, сѣру.

По Шюттенбергу строеніе желатины слѣдующее :



Формула альбумина отличается от формулы желатины, во первых, тѣмъ, что группы  $\leftarrow \leftarrow \overline{\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CO}}$  и  $\leftarrow \leftarrow \text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH}$  измѣняются въ болѣе общій видъ  $\leftarrow \leftarrow \overline{\text{N} - \text{C}_n\text{H}_{2n} \text{CO}}$  и  $\leftarrow \leftarrow \text{NHC}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$ , гдѣ (n) число, зависящее отъ различныхъ альбуминовъ, во вторыхъ, тѣмъ, что, кромѣ группы  $\text{C}_2\text{O}_2 \leftarrow \begin{matrix} \text{N} = \\ \text{N} = \end{matrix}$ , содержитъ еще карбамидную группу  $\text{O} = \text{C} \leftarrow \begin{matrix} \text{N} = \\ \text{N} = \end{matrix}$ ; поэтому Шютценбергеръ предполагаетъ въ молекулѣ альбумина четыре карбоксильныхъ группы. Но какимъ образомъ происходитъ образование кератина изъ альбумина еще не выяснено въ достаточной степени.

По гипотезѣ Дрекслера это происходитъ, вѣроятно, замѣщеніемъ въ альбуминѣ части кислорода сѣрой и переходомъ лейцина  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  въ группу тирозина  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}(1:4)$ . Сѣра, какъ предполагаютъ, входитъ сюда въ видѣ конституціонной сѣры:

$\leftarrow \leftarrow \overline{\text{S} - \text{N} - \text{C}_n\text{H}_{2n} \text{CO}}$ , производя же отъ характерной для протеиновъ группы  $\leftarrow \leftarrow \overline{\text{N} - \text{C}_n\text{H}_{2n} \text{CO}}$  — въ видѣ  $\leftarrow \leftarrow \overline{\text{N} - \text{C}_n\text{H}_{2n} \text{CS}}$ .

Точную формулу трудно составить главнымъ образомъ потому, что приходится имѣть дѣло съ легко разлагающимися веществами непостояннаго состава.

Сдѣлавши попытку установить структурную формулу шерстного вещества, перейдемъ къ чисто фактической сторонѣ.

Если нагревать шерсть, то при 125—130°C наступаетъ постепенное разложеніе съ выдѣленіемъ амміака; цвѣтъ при этомъ переходитъ въ желтоватый. При повышеніи температуры разложеніе идетъ дальше, и при 140—150°C выдѣляются газы, содержащіе сѣру въ видѣ сѣроводорода. Если шерсть пропитать 10% растворомъ глицерина, то разложеніе наступаетъ при болѣе высокой температурѣ.

При сильномъ кипяченіи съ водою шерсть становится жесткой и менѣе эластичной; это происходитъ, по всей вѣроятности, вслѣдствіе того, что чистая вода удаляетъ кислотную часть ея (поэтому она гораздо менѣе повреждается при кипяченіи въ подкисленной водѣ). При нагрѣваніи съ водою до  $200_2\text{C}$  подъ давленіемъ наступаетъ раствореніе и полное разрушеніе. Амміакъ на холоду мало дѣйствуетъ на шерсть, но все таки при обработываніи даже слабымъ растворомъ наблюдается нѣкоторая потеря вещества. Наименѣе дѣйствуютъ растворы углекислаго амміака и мыла. Растворы поташа и соды при сильномъ разбавленіи мало дѣйствуютъ, но, при большей концентраціи дѣлаютъ волокно жесткимъ и сообщаютъ желтый цвѣтъ, по всей вѣроятности, осаждая выдѣленную сначала сѣру. Известь дѣйствуетъ слабѣе ѣдкихъ щелочей, но она отнимаетъ сѣру и дѣлаетъ тѣмъ волокно весьма хрупкимъ. Разведенные холодные растворы щелочей дѣйствуютъ вредно, горячіе-же — разрушаютъ вполне шерстяное волокно и растворяютъ его въ мыло-образную жидкость, выдѣляя при этомъ сѣроводородъ. Растворъ содержитъ органическія амидокислоты и ланугиновую кислоту; при подкисленіи образуется аморфный осадокъ. Концентрированные и холодные растворы ѣдкаго калия или — натрія дѣйствуютъ благопріятно въ томъ смыслѣ, что повышается восприимчивость къ краскамъ, что обусловливается, по всей вѣроятности, какъ было выше сказано, удаленіемъ наружной кожицы, послѣ чего обнажается болѣе активный корковый слой.

При нагрѣваніи съ основаніями, но медленно уже съ водою, по всей вѣроятности и при крашеніи, отдѣляется ланугиновая кислота, которая въ общемъ относится также, какъ и шерстное вещество. Ланугиновую кислоту получили посредствомъ сильнаго воздѣйствія гидратомъ барія. Она представляетъ собою растворимую въ водѣ аморфную амидокислоту химическаго состава:  $\text{C}=41,01-41,8\%$ ;  $\text{O}=31,44\%$ ;  $\text{H}=7,3\%$ ;  $\text{N}=16,26-16,3\%$ ;  $\text{S}=3,35-3,4\%$ . Эмпирическая формула  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_{10}$ . Ланугиновая кислота образуетъ

сѣрвато-бѣлый порошокъ, который обладаетъ свойствами протеида. Водный растворъ ея, смѣшанный съ таковымъ основныхъ или кислыхъ пигментовъ, даетъ сильно окрашенные осадки. Этотъ же растворъ осаждаетъ также танинъ и хромовую кислоту, а также и изъ уксуснокислыхъ растворовъ большинство металлическихъ окисловъ, — другими словами — они связываются ланугиновой кислотой.

Шерсть при кипяченіи съ металлическими солями воспринимаетъ, какъ было упомянуто, часть металла, а соответствующая кислота остается въ растворѣ. Нейтральные соли щелочей, напр.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не дѣйствуютъ. Разбавленные растворы соляной и сѣрной кислотъ какъ въ горячемъ, такъ и въ холодномъ состояніи мало дѣйствуютъ на шерсть, но если послѣднюю вынуть изъ такого раствора и оставить лежать впродолженіи нѣсколькихъ недѣль, то тогда при кипяченіи съ водою замѣчается, во первыхъ, большая потеря въ вѣсѣ, во вторыхъ, она лучше прокрашивается даже такими красками, которыми раньше прокрашивалась съ трудомъ, наприм., метиловой зеленью. Уже при кипяченіи съ такими кислотами, послѣднія воспринимаются и упорно задерживаются въ значительномъ количествѣ. Шерсть, прокипяченная съ кислотой и затѣмъ повторно вываренная въ кипяткѣ до нейтральной реакціи, также обладаетъ свойствомъ непосредственно, безъ прибавки кислотъ, соединяться съ кислыми пигментами.

При болѣе продолжительномъ воздѣйствіи соляной и сѣрной кислотами при нагрѣваніи шерсть даетъ тѣ-же продукты разложенія, какъ и чисто бѣлковыя вещества, именно, выдѣляется сѣрвродородъ ( $\text{H}_2\text{S}$ ), лейцинъ ( $\alpha$ -амидокапроновая кислота,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ), тирозинъ (оксифениль-алланинъ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  (1:4), глютаминовая кислота ( $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$ ), аспарагиновая кислота ( $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$  (аспарагинъ =  $\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CONH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ )), а затѣмъ образуются продукты дальнѣйшаго разложенія: амміакъ ( $\text{NH}_3$ ), валеріановая кислота (изопропиль уксузная к.  $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ), масля-

ная к. ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ), уксусная к. ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), щавелевая — ( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub> и углекислота.

Умѣренно концентрированныя кислоты повреждаютъ шерсть, а концентрированныя — вполне растворяютъ. Концентрированная азотная кислота дѣйствуетъ подобнымъ же образомъ, но шерсть пріобрѣтаетъ при этомъ желтый цвѣтъ вълѣдствіе образованія ксантопротеиновой кислоты. Кипящій разбавленный растворъ азотной кислоты применяется часто, чтобы обезцвѣтить окрашенное волокно, что обуславливается, конечно, окисленіемъ пигмента. Хлоръ жадно поглощается шерстью, причемъ послѣдняя, если не распадается, то теряетъ способность къ свойлачиванію, становится жесткой на ощупь и шуршитъ при сжиманіи; пріобрѣтаетъ также болѣе сильное сродство къ пигментамъ. Горячій растворъ хлорной извести вполне разлагаетъ шерстяное волокно, выдѣляя азотъ подобно (по всей вѣроятности) тому, какъ хлоръ разлагаетъ амміакъ ( $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{HCl} + \text{N}_2$ ). При обработываніи разведеннымъ растворомъ — шерсть слегка окрашивается въ желтоватый цвѣтъ, но пріобрѣтаетъ цѣнное въ практикѣ качество лучше воспринимать пигменты, что можно приписать, по всей вѣроятности, окисленію. Холодный амміачный растворъ окиси мѣди не дѣйствуетъ на шерсть, но при нагрѣваніи послѣдняя растворяется.

Что при самыхъ обычныхъ процессахъ крашенія могутъ происходить химическія измѣненія шерстянаго вещества доказывается работами Breinl'a (Chem. Ind. 1888—1889 г. стр. 167). Съ цѣлью выяснить причину образованія пятенъ при крашеніи М. Breinl началъ производить ихъ искусственно и такимъ образомъ постепенно подходитъ къ разрѣшенію задачи.

Онъ накапывалъ по различнымъ мѣстамъ шерстяной ткани растворами сѣрной кислоты, ѣдкаго натра и соды различныхъ концентрацій, затѣмъ тщательно прополаскивалъ, высушивалъ на холоду и при нагрѣваніи или пропаривалъ. Результаты его опытовъ были слѣдующіе: 1) на тѣхъ мѣстахъ,

которыя были обработаны разбавленными кислотами, основные пигменты давали свѣтлыя, а кислыя краски — темныя пятна; <sup>2)</sup> на этихъ мѣстахъ, которыя были обработаны кислотой 1,5<sub>2</sub> до 3<sub>2</sub> Twadle безъ запариванія, пятна исчезали при продолжительномъ кипяченіи въ красильной баркѣ; <sup>3)</sup> при обработкѣ щелочами и затѣмъ при крашеніи въ нейтральной баркѣ получались бѣлыя пятна, но съ нѣкоторыми кислыми пигментами (въ особенности кислотной синью) пятна получались темнѣе; <sup>4)</sup> адъективные пигменты въ этихъ случаяхъ не давали пятенъ, если шерсть была протравлена оловянными или хромовыми солями, но пятна оказывались въ тѣхъ случаяхъ, когда примѣнялись глиноземныя, желѣзныя и мѣдныя протравы.

М. Breinl, предполагая, благодаря этимъ наблюденіямъ, что причина разновидности (и самаго образованія) пятенъ заключается въ отношеніи продуктовъ разложенія шерсти къ соотвѣтствующимъ пигментамъ, изслѣдовалъ этотъ вопросъ подробнѣе.

Растворы лейцина не вполне осаждаютъ основные пигменты, а кислые — совсѣмъ не осаждаютъ; растворы солей лейцина осаждаютъ щелочные пигменты быстро и вполне, кислые же пигменты также не осаждаютъ, какъ и прежде. Насыщенные на холоду растворы аспарагиновой кислоты или ея солей — не осаждаютъ ни основные, ни кислые пигменты, ни протравы. Breinl растворилъ шерсть въ водѣ при 150<sub>2</sub> подѣ давленіемъ, въ соляной кислотѣ (1 ч. концен. HCl, 1 ч. H<sub>2</sub>O) и въ тѣдномъ натрѣ и изучилъ отношенія, полученныхъ изъ этихъ растворовъ, осадковъ и растворовъ къ пигментамъ и протравамъ. Общій результатъ (изъ цѣлаго ряда отдѣльныхъ случаевъ) былъ тотъ, что <sup>1)</sup> вода, щелочи и кислоты разлагаютъ шерсть въ растворимыя и нерастворимыя вещества; <sup>2)</sup> эти вещества со многими пигментами и протравами даютъ осадки; <sup>3)</sup> эти продукты разложенія обусловливаютъ образованіе пятенъ, наблюдаемыхъ при крашеніи.

Разсмотримъ теперь весьма интересныя и важныя работы Mauric Prud'homme'a относительно дѣйствія различныхъ химическихъ веществъ на овечью шерсть.

Изъ этихъ работъ выясняется какимъ образомъ лучше всего обработать шерсть, чтобы она наилучше воспринимала пигменты. (Färber-Zeitung 1899 г. стр. 351).

I. Дѣйствіе сѣрнистой кислоты на предварительно вываренную и очищенную по общему способу шерстяную ткань.

Проба матеріи погружалась въ холодную барку, состоящую изъ 100 ч. воды, 50 ч. раствора  $\text{NaHSO}_3$  и 3 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оставлялась тамъ въ продолженіе 12—24 часовъ. Если прибавить къ бани еще 400 ч. воды и нагрѣть до  $70^\circ\text{C}$ , то того же эффекта можно достигнуть въ продолженіи одного часа. Впослѣдствіи, при крашеніи (въ обоихъ случаяхъ) оказывается, что вѣдствіе обработки сѣрнистой кислотой способность шерсти къ восприниманію основныхъ пигментовъ увеличилась, а таковая къ кислымъ уменьшилась.

II. Обработка перекисью водорода послѣ сѣрнистой кислоты.

Барка состоитъ изъ 1 ч. перекиси водорода (12 обемн. проц.) и 2 до 4 ч. воды  $70^\circ\text{C}$ , къ которой полезнѣе прибавить немного окиси магнія, чѣмъ кислоты. Погруженіе ткани, предварительно обработанной по I способу, въ эту вторую баню повышаетъ способность шерсти къ восприниманію кислыхъ — но еще больше щелочныхъ пигментовъ.

III. Обработка сначала сѣрнистой кислотой, затѣмъ щелочами.

Отрѣзокъ осѣрненного образчика отъ опыта I вкладывался на 2—3 минуты въ холодный 5% растворъ ѣдкаго натра или на 5 минутъ въ 1% растворъ соды  $60—70^\circ$ . Послѣ этого образчикъ промывался сначала водой, затѣмъ подкисленной водой (чтобы совершенно удалить примѣненную щелочь) и снова чистой водой. Такая шерсть приобретаетъ болѣе сильное сродство къ кислымъ пигментамъ и уменьшается таковое къ щелочнымъ.



IV. Обработка сначала сернистой кислотой, затѣмъ перекисью водорода и въ заключеніе щелочами какъ III. — Такая троекратная обработка дѣйствуетъ сходно съ III.

Опыты крашенія производились съ одной стороны съ фуксиномъ, метиль-фіолетомъ, малахитовой зеленью и родаминомъ В, съ другой стороны съ кислотнымъ фуксиномъ, — фіолетомъ и — зеленью, ксилидинъ - понсо и различными марками патентованныхъ синихъ.

Если эффектъ самой лучшей окраски обозначить цифрой 100, то различныя реакціи обозначатся слѣдующими цифрами.

Средній результатъ окраски

	Щелочными пигментами.	Кислыми пигментами
I. $\text{SO}_2$ . . . . .	50	40
II. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	100	50
III. $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	30	100
IV. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	80	90
V. $\text{H}_2\text{O}$ (обработка горячей водой) . . . . .	20	70

Слѣдовательно, обработка № 4 является равно выгодной, какъ для основныхъ, такъ и для кислыхъ пигментовъ. Сульфурированные фуксинъ, фіолетъ и малахитовая зелень относятся какъ ксилидинъ-понсо, который обязанъ красильнымъ средствомъ къ шерсти своимъ двумъ  $\leftarrow\leftarrow \text{SO}_3\text{H}$  — группамъ. Патентованная синяя Höchst'a (сульфурированная малахитовая зелень) является исключеніемъ между другими кислыми красками лишь въ томъ, что ея окраска на обработанной горячей водой шерсти (V) равна по силѣ таковой окраскѣ, полученной щелочными пигментами. Въ остальномъ же она относится совершенно такъ, какъ и прочіе кислые пигменты.

Чтобы объяснить химическое дѣйствіе каждой приведенной реакціи (которыя часто имѣютъ мѣсто и въ практикѣ крашенія), Prud'homme возвращается къ прежнимъ работамъ Schützenberger'a (говорящимъ за то, что альбуминъ и кератинъ шерсти имѣютъ аналогичное строеніе),

причемъ имѣть въ виду группу  $\leftarrow \leftarrow \text{N} \text{---} \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{CO}$ , которая по Schützenberг'у входитъ въ строеніе альбумина (т. е., по всей вѣроятности, и въ таковое близко родственнаго ему кератина) и можетъ разсматриваться какъ часть, подвергающаяся дѣйствию приведенныхъ реакцій и разъясняющая до нѣкоторой степени красильную способность шерсти. Prud'homme предполагаетъ, что изъ этой группы подъ влияніемъ дѣйствія сѣрнистой кислоты образовалась группа  $\leftarrow \leftarrow \text{N}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COH}$ , благодаря чему до сихъ поръ кислый характеръ этой молекулы усиливается; значить: повышается воспримчивость шерсти къ щелочнымъ пигментамъ. Слѣдующая затѣмъ обработка шерсти перекисью водорода даетъ возможность образоваться группѣ  $\leftarrow \leftarrow \text{N}(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COOH}$  или въ присутствіи окиси магнія, быть можетъ, группѣ  $\leftarrow \leftarrow \text{NHC}_n \text{H}_{2n} \text{COOH}$  (выпадаетъ сѣрно-кислый магній). Такимъ образомъ объясняется, что прибавка окиси магнія помогаетъ закрѣпленію кислыхъ красокъ, такъ какъ образуется группа  $\leftarrow \leftarrow \text{NH}$ . (Случай II). Щелочныя жидкости (Случай III) разлагають, образовавшееся отъ воздѣйствія сѣрнистой кислоты, соединеніе  $\leftarrow \leftarrow \text{N}(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COH}$ , превращають его, по всей вѣроятности, въ группу  $\leftarrow \leftarrow \text{NH} \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COH}$  и обусловливають этимъ то, что шерсть обнаруживаетъ гораздо меньшую воспримчивость къ щелочнымъ краскамъ, чѣмъ къ кислымъ. Если передъ щелочной реакціей (какъ въ случ. IV) шерсть обрабатывалась не только что сѣрнистой кислотой, но и перекисью водорода, то, какъ объясняетъ Prud'homme, въ щелочной банѣ изъ (принятой для случая II) группы  $\leftarrow \leftarrow \text{NH} \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COOH}$  образуется новая группа болѣе щелочнаго характера, быть можетъ, состава  $\text{NH}_2\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{CO}$ , которая сообщаетъ шерсти меньшую способность къ восприниманію щелочныхъ пигментовъ и въ то-же время большую — къ кислымъ пигментамъ, чѣмъ указываетъ таблица для случая II. Дѣйствіе перекиси водорода безъ предварительной обработки шерсти сѣрнистой кислотой состоитъ въ общемъ повышеніи способности шерсти къ восприниманію

всѣхъ пигментовъ, но въ особенности къ щелочнымъ (благодаря образованію группы  $\leftarrow \leftarrow \text{NH} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$ ), причемъ предупреждается, что къ перекиси водорода упомянутой въ II была прибавлена окись магнезія. Точно также пребываніе впродолженіи одного часа въ 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> нагрѣтой до 95 — 100<sup>0</sup> сѣрной кислотѣ обусловливаетъ то, что шерсть въ общемъ окрашивается легче, что въ этомъ случаѣ вѣрнѣе для кислыхъ красокъ.

Изъ этого слѣдуетъ, что прибавка кислоты къ красильной баркѣ (если нѣтъ чего либо особеннаго) всегда полезна.

Если вложить шерсть, очищенную только самымъ обыкновеннымъ образомъ на долгое время въ щелочную баню (крѣпости и температуры данныхъ въ случаѣ II), то волокно дѣлается чувствительнѣе равно какъ къ основнымъ, такъ и къ кислымъ пигментамъ. Послѣдующая обработка перекисью водорода дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ если реагировать перекисью водорода безъ предварительной содовой бани, а именно, положительный эффектъ выступаетъ яснѣе при крашеніи основными, чѣмъ кислыми пигментами.

Хлорированіе шерсти производилъ Prud'homme такимъ образомъ, что онъ оставлялъ ее лежать впродолженіи 10 минутъ въ хлорнатронномъ растворѣ (на 1 литръ воды 20 гр. хлорноватистоокислаго раствора натрія  $3^0\text{Vé}$  и 5 гр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и затѣмъ основательно прополаскивалъ въ водѣ. Онъ хлорировалъ какъ неосѣрненную и осѣрненную, такъ и обработанную сначала перекисью водорода и затѣмъ осѣрненную матерію и получалъ, что касается до крашенія шерсти, всегда результаты параллельные съ дѣйствіемъ перекиси водорода (съ прибавкой  $\text{MgO}$ ).

Все таки оказалось, что перекись водорода, если воздѣйствовать ею достаточно сильно на (въ остальномъ необработанную) шерсть, даетъ гораздо лучше выраженный положительный эффектъ для щелочныхъ, менѣе для кислыхъ пигментовъ, чѣмъ хлорированіе (въ остальномъ одинаково обработанной) матеріи. Если послѣднюю положить передъ

обработкой перекисью водорода или хлорированіемъ въ щелочную баню, то замѣчается дальнѣйшая разница, именно, что хлорированіе оказывается благопріятнѣе для щелочныхъ пигментовъ, чѣмъ  $H_2O_2$  — баня, въ то время какъ разница относительно кислыхъ пигментовъ едва замѣтна.

Возможно также, что при обработкѣ шерсти перекисью водорода количество группъ  $\leftarrow N - C_nH_{2n}CO$ , способныхъ къ присоединенію  $H_2SO_3$  увеличиваетъ на счетъ группъ  $\leftarrow NC_nH_{2n}CH_2$  или группъ  $\leftarrow NC_nH_{2n}CS$  которыя при окисленіи превращаются въ  $\leftarrow NC_nH_{2n}CO$ .

Резюме своихъ изслѣдованій Prud'homme выражаетъ словами: Если обращать вниманіе на бѣлый цвѣтъ и воспріимчивость шерсти къ пигментамъ, то можно посовѣтовать обработать шерсть сначала въ щелочной — затѣмъ въ  $H_2O_2$  банѣ, послѣ этого  $SO_2$ , затѣмъ во второй  $H_2O_2$  — или хлорной банѣ, что въ достаточной степени совпадаетъ со способомъ, выработаннымъ практикой.

H. L. Mitchel сообщаетъ въ Journ. of Dyers and Colorists № 2, 1900. (Färb. Zeit. 1900. г. стр. 213), что при обработкѣ шерсти сѣрнистымъ углеродомъ наступаетъ реакція, совершенно корреспондирующая съ таковой целлюлозы, если обработать ее сѣрнистымъ углеродомъ въ присутствіи ѣдкаго натра (при этомъ получается, какъ увидимъ ниже ксантогеновокислая соль-вискоза), только съ той разницей, что полученное изъ шерсти тѣло дѣлается при долгомъ стояніи жидкимъ. Его окраска — темно-красновато-бурая, и, въ противоположность къ вискозѣ, это тѣло, какъ кажется, при обыкновенныхъ обстоятельствахъ довольно постоянно. Оно вполне растворимо въ водѣ, почти такъ-же въ спиртѣ: въ большинствѣ прочихъ органическихъ растворителяхъ, напротивъ того, оно совершенно нерастворимо. При обработкѣ раствора соляной кислотой образуется желтый осадокъ съ выдѣленіемъ сѣроводорода; при кипяченіи наступаетъ дальнѣйшее выдѣленіе  $H_2S$ , и осадокъ снова

растворяется, оставляя самый незначительный остатокъ буро-пластичнаго тѣла. При обработкѣ сѣрной или азотной кислотами получаютъ подобные-же осадки, которые растворяются при кипяченіи; но при азотной кислотѣ образуется при долгомъ кипяченіи вторично осадокъ, который обязанъ своимъ появленіемъ, по всей вѣроятности, окисляющему дѣйствию этой кислоты. Осадокъ не изслѣдовали ближе.

Подобно ланугиновой кислотѣ и „шерстный ксантатъ“, какъ его называетъ Н. L. Mitchell, даетъ съ растворами металлическихъ солей тяжелые осадки. Окисляющія вещества, какъ наприм.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вызываютъ бѣлый осадокъ въ то время какъ перманганатъ даетъ тяжелый черный осадокъ, содержащій марганецъ.

Чтобы опредѣлить: представляетъ ли собою осадокъ, вызванный соляной кислотой только выпавшую шерсть или сѣрное соединеніе, производились сравнительныя количественныя опредѣленія сѣры въ осадкѣ и въ примѣняемой шерсти. Хотя результаты оказались неопредѣленными, но они показывали все таки, что относительныя количества сѣры приблизительно одни и тѣ-же. Другая часть осадка растворялась въ кислотѣ и по возможности точно нейтрализовалась, чтобы можно было видѣть: тождественно ли это тѣло по своимъ реакціямъ съ ланугиновой кислотой. Въ противоположность къ послѣдней, реакція не наступаетъ послѣ прибавки пикриновой кислоты, или другого какого либо кислаго пигмента. Такую реакцію шерсти обусловливаетъ несомнѣнно альбуминоидный характеръ ея. Подтвержденіе мы находимъ въ томъ обстоятельстве, что альбуминъ или желатина даютъ совершенно одинаковыя реакціи, если ихъ оставить стоять ночь съ сѣрнистымъ углеродомъ и каустической содой. Въ этомъ случаѣ воздѣйствіе было значительно медленнѣе, и результирующій продуктъ представлялъ собою желто-бурую, клейкую субстанцію, смѣшивающуюся съ водою, но только въ незначительномъ размѣрѣ съ органическими растворителями. Кромѣ того, подобнымъ же образомъ обрабатывали ланугиновую кислоту и получили

темнобурый растворъ, который реагируетъ точно также, какъ и растворъ шерсти. Эти наблюденія указываютъ на присутствіе одной или многихъ —ОН группъ въ молекулахъ шерсти, причемъ продуктъ представляетъ собою, по всей вѣроятности, тиокарбонатъ или ксантатъ, въ которомъ ланугиновая кислота занимаетъ мѣсто алкоголя въ обыкновенныхъ соединеніяхъ. Спиртовый растворъ щелочнаго тиокарбоната образуетъ при обработкѣ іодомъ тѣло конституціи  $R.O.CO.S.S.COOR$ . Іодъ реагируетъ также со спиртовыми растворами этой „растворимой шерсти.“

## VII.

*Шелкъ.* Сырой шелкъ большею частью слабо окрашенъ, въ дѣло какъ таковой не идетъ, а подвергается операціямъ варки, отяжелѣнія и пр., послѣ чего уже приобретаетъ извѣстныя цѣнныя свойства. Если смочить сырое шелковое волокно, то оно укорачивается на  $1/70/0$  — явленіе, наблюдаемое и при крашеніи. Свойство шелка шуршать приобретаетъ имъ послѣ пропуска на кислоту и объясняется, съ извѣстной долей вѣроятности, тѣмъ, что послѣ этой операціи поверхность волокна дѣлается шереховатой. Подъ микроскопомъ сырой шелкъ представляется въ видѣ двойной склеенной нити, мѣстами расходящейся. Благодаря клейкому веществу, покрывающему поверхность волокна, послѣднее никогда не имѣетъ блеска вывареннаго. Послѣ отварки двойныя нити разъединяются, клейкое вещество переходитъ въ растворъ и получается цилиндрическое, блестящее и прозрачное волокно, состоящее на самомъ дѣлѣ изъ многихъ тонкихъ нитей — фибрилъ. Эти нити становятся видными подъ микроскопомъ при обработкѣ волокна хромовой кислотой. При обработкѣ разбавленной сѣрной кислотой и высушиваніи можно замѣтить подъ микроскопомъ еще большее раздѣленіе волокна на отдѣльныя нити.

По химическому составу сырой шелкъ состоитъ изъ двухъ различныхъ, но близко сходныхъ, по нѣкоторымъ свойствамъ, веществъ, именно, изъ внутренней части собственно шелковичнаго вещества—фиброина и покрова—шелковичнаго клея — серицина. Фиброина въ сыромъ шелкъ до 66<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; онъ совершенно нерастворимъ въ водѣ. Серицинъ довольно легко растворяется въ теплой водѣ и смывается съ фиброина давая вещество, сходное по внѣшнему виду съ обыкновеннымъ клеемъ (при концентрированіи застываетъ въ студенистую массу), которое, однако, при кипяченіи съ развед. сѣрной кислотой, разлагается на продукты, не даваемые обыкновеннымъ клеемъ при тѣхъ-же условіяхъ.

Фиброинъ и серицинъ шелка, подобно кератину шерсти, представляютъ собою азотистыя тѣла; оба они принадлежатъ къ бѣлковымъ веществамъ (стоящимъ, можно сказать, до нѣкоторой степени на границѣ *органическихъ и организованныхъ веществъ*) и причисляющимся къ группѣ, такъ называемыхъ, *волокнистыхъ альбуминоидовъ*; поэтому формула шелковичнаго вещества должна быть сходна съ описанной для шерсти.

Mulder производилъ анализъ желтаго и бѣлаго сырого шелка слѣдующимъ образомъ. Сначала онъ кипятилъ шелкъ съ водою, затѣмъ экстрагировалъ абсолютнымъ спиртомъ, эфиромъ и въ заключеніе горячей уксусной кислотой. Полученные результаты выразились слѣд. цифрами.

	Желтый шелкъ.	Бѣлый шелкъ.
Фиброина . . . . .	53,35	54,05
веществъ, раств. въ Н <sub>2</sub> О . . . . .	28,86	28,10
” ” ” спирту . . . . .	1,48	1,30
” ” ” эфирѣ . . . . .	0,01	0,05
” “ ” уксусной кислотѣ . . . . .	16,30	16,50
	100	100

или вѣрнѣе.

фиброина . . . . .	53,35	54,05
студ. вещества . . . . .	20,66	19,08

	Желтый шелкъ.	Бѣлый шелкъ.
бѣлк. вещества . . . . .	24,43	25,47
воска . . . . .	1,39	1,11
пигмента . . . . .	0,05	0,00
жира и смолист. веществъ . . . . .	0,10	0,30
	100	100

По Mulder'у нерастворившееся въ горячей водѣ вещество представляетъ собою бѣлковую субстанцію; Воллу же выражаетъ сомнѣніе. Если сравнить эмпирическія формулы фиброина  $C_{15}H_{23}N_5O_6$  и серицина  $C_{15}H_{25}N_5O_8$ , то замѣтимъ изъ уравненія  $C_{15}H_{25}N_5O_8 = C_{15}H_{23}N_5O_6 + H_2O + O$ , что, какъ будто, серицинъ образовался изъ фиброина воспринимая воду и кислородъ (что, конечно, можетъ произойти только во влажномъ воздухѣ). Вѣроятность этого подтверждается еще тѣмъ, что вываренный шелкъ послѣ долгаго пребыванія на воздухѣ снова теряетъ въ вѣсѣ при повторномъ вывариваніи.

Фиброинъ шелка, подобно кератину шерсти также, по предположенію, представляетъ собою амидокислоту, въ которой кислыя свойства болѣе ясно выражены, чѣмъ при таковой шерсти. Растворимая въ теплой водѣ часть, т. е., серицинъ, осаждается послѣ прибавленія уксуснокислаго свинца и другихъ металлическихъ солей, спирта, дубильной кислоты.

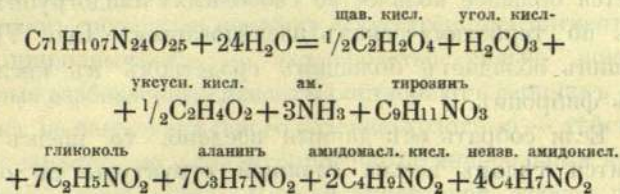
Изъ всѣхъ способовъ, предлагавшихся для изслѣдованія альбуминоидовъ, дѣйствительно пригоднымъ оказался лишь таковой Schützenberger'a. Если альбуминоидъ нагрѣвать подъ давленіемъ съ гидратомъ барія, то наступаетъ разложеніе молекулы (Färber Zeitung 189<sup>3</sup>/<sub>4</sub> г. стр. 152 Henri Silbermann, Ueber die Constitution der Seide. Заимствовано имъ изъ Chem. Zeit.), и въ результатѣ образуется: <sup>1</sup>) Аммиакъ, <sup>2</sup>) Соли барія кислотъ: уксусной, щавелевой, угольной, муравьиной (слѣды), <sup>3</sup>) Остатокъ, составъ котораго главнымъ образомъ зависитъ отъ продолжительности воздѣйствія, температуры и количества гидрата барія, но въ общемъ



соотвѣтствуетъ эмпирической формулѣ  $x(C_nH_{2n}N_2O_4)$ , и отличается отъ нея въ большинствѣ случаевъ вслѣдствіе дальнѣйшаго восприниманія воды.

Образованіе этихъ продуктовъ реакціи стараются объяснить слѣдующимъ образомъ. Образованіе амміака основывается на гидратированіи непрочно соединенныхъ атомовъ азота; угольная и щавелевая кислоты произошли отъ  $CO$  и  $(CO)_2$ — группъ; уксусная кислота — изъ ацетильной группы. По всей вѣроятности тетраמידная группа, расщепляется на амміакъ, щавелевую и уксусную кислоты, если судить по постоянному соотношенію количествъ этихъ двухъ кислотъ; затѣмъ можно предположить разложеніе атомной группировки оксамида, піанъ-амида или карбамида. Что касается до общаго хода процесса гидратированія, то, повидимому, всѣ кетоновыя группы переводятся въ карбоксильныя, — а азотъ, равно и всѣ многочисленныя имидогруппы, — въ амидогруппы. Прежде всего выступаютъ, такъ наз., глюкопротеины, которые имѣютъ ту-же формулу, что и общій остатокъ, т. е.  $C_nH_{2n}N_2O_4$ ; при дальнѣйшемъ гидратированіи они переходятъ въ два ряда тѣлъ — лейциновъ ( $C_mH_{2m+1}NO_2$ ) и лейцеиновъ ( $C_pH_{2p-1}NO_2$ ). Затѣмъ выступаетъ какъ продуктъ разложенія шелка тирозинъ (принадлежащій къ ароматическому ряду) или  $p$  — оксифениль —  $\alpha$  — амидопріоіоновая кислота ( $C_6H_4(OH)C_2H_3(NH_2)COOH$ ). Но тутъ недостаетъ, образующихся при другихъ альбуминоидахъ, тиролейцина ( $C_7H_{11}NO_2$ ), глютаминовой кислоты, аспарагиновой кислоты и т. д.; между прочимъ находятъ лишь низшіе лейцины, какъ напримѣръ гликоколь и аланинъ; такъ что, какъ будто, въ шелку содержатся до нѣкоторой степени только низшіе гомологи. Въ остаткѣ (см. в.) нашли 9,5—10% тирозина, 60% общей смѣси равныхъ эквивалентовъ гликоколя (глицинъ  $CH_2(NH_2)COOH$ ) и аланина, ( $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ ), 10% амидомасляной кислоты  $C_4H_9NO_2$  и 20% какой то амидокислоты  $C_4H_7NO_2$ .

Полное уравнение гидратирования выражается Schützenberger'омъ и Bourgéois'омъ (принимая во вниманіе извѣстную формулу для шелка  $C_{71}H_{107}N_{24}O_{25}$ ) слѣдующимъ образомъ :



сырой шелкъ даетъ при обработкѣ гидратомъ барія довольно сходные результаты съ таковыми фиброина, и поэтому можно предположить близкое родство между серициномъ и фиброиномъ.

Судя по общимъ химическимъ соотношеніямъ, можно сказать, что шелкъ по своему молекулярному строенію мало отличается отъ другихъ альбуминоидовъ, спеціально же отъ желатина и его производнаго оссеина. Главное отличіе состоитъ въ болѣе простой структурѣ. Напротивъ того, альбуминъ, если судить по его продуктамъ разложенія, обладаетъ болѣе сложной структурой. На основаніи упомянутыхъ (въ кратцѣ переданныхъ) результатовъ расщепленія, формула фиброина выразится въ видѣ удвоенной формулы Schützenberger'a и Bourgéois'a —  $C_{142}H_{214}N_{48}O_{50}$ , такъ что молекулярный вѣсъ шелка представится — 3390. Формула состоитъ изъ трехъ, независящихъ другъ отъ друга, частей, изъ которыхъ двѣ сходны другъ съ другомъ. Одиночная часть содержитъ тартрамидную группу, двѣ сходныхъ части содержатъ карбамидную группу, къ которой присоединяются длинные ряды весьма простыхъ атомныхъ группировокъ, какъ то:  $(CO \cdot CH_2 \cdot NH_2)$ ,  $(CO \cdot C_2H_4 \cdot NH)$ ,  $(CO \cdot C_3H_6 \cdot NH)$ ,  $(C_2H_4 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO)$  и  $(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH)$ .

Серицинъ, повидимому, образуется изъ фиброина (см. выше) вслѣдствіе окисленія и имѣетъ подобную-же структуру, но составленъ менѣе постоянно. При гидратированіи онъ выдѣляетъ больше азота и больше оксикислотъ чѣмъ

фиброинъ, что указываетъ на присутствіе въ серицинѣ большого количества карбамидныхъ и лейцеинныхъ группъ. Точно также можно сказать, что, какъ будто, въ серицинѣ имѣется большее количество свободныхъ амидогруппъ, такъ какъ по термохимическимъ изслѣдованіямъ Leo Vignon'a серицинъ обладаетъ большимъ сродствомъ къ кислотамъ, чѣмъ фиброинъ.

Если собрать всѣ данныя воедино, то шелкъ представится тѣломъ весьма сложной структуры съ общимъ характеромъ амидокислоты. Присутствіе основныхъ  $\text{NH}_2$ — и кислыхъ  $\text{COOH}$  группъ сообщаетъ шелку двойную роль, которая рѣзко проявляется главнымъ образомъ въ отношеніи этого волокна къ пигментамъ; именно, шелкъ закрѣпляетъ равно хорошо какъ кислыя, такъ и основныя красильныя вещества.

Въ заключеніе можно упомянуть, что въ шелковичномъ веществѣ нѣкоторые амміачные радикалы сцѣплены весьма слабо со всѣмъ остальнымъ. Стоитъ только поприустествовать при отваркѣ значительной партіи шелка, чтобы сразу же почувствовать хотя и слабый, но явственный запахъ амміака. По всей вѣроятности происходитъ замѣщеніе нѣкоторой части амидныхъ группъ серицина гидроксильными группами, причемъ выдѣляется амміакъ, а щелочной металлъ мыла присоединяется къ карбоксильной группѣ; выдѣляется свободная жирная кислота, благодаря чему барка „дробится“ (техническое названіе подкисленной барки — „дробленная барка“) и теряетъ свою жирную ошупь; образуется легко растворимая натровая соль оксикислоты серицина, которая переходитъ съ волокна въ барку, и такимъ образомъ осуществляется выварка шелка.

Шелкъ можно нагревать безъ разложенія до  $110^\circ\text{C}$ ; при  $170^\circ\text{C}$  наступаетъ быстрое разложеніе. Онъ представляетъ собою сильно пористое и гигроскопическое вещество;— легко воспринимаетъ спиртъ, уксусную кислоту, танинъ, сахаръ и др. Если замачивать шелкъ въ холодныхъ растворахъ металлическихъ солей, напр., свинца, олова, мѣди, желѣза,

глинозема и т. д. то они всасываются и отчасти разлагаются, причемъ внутри волокна остаются основныя соли; на этомъ основываются также способы отяжеленія шелка. Даже при обыкновенной температурѣ шелкъ обладаетъ большимъ сродствомъ ко всѣмъ искусственнымъ пигментамъ, — къ природнымъ-же — это сродство сильно понижено. Теплыя разбавленныя кислоты растворяютъ серицинь сырого шелка не повреждая самого волокна, холодныя — дѣйствуютъ едва замѣтно, но концентрированныя минеральныя кислоты быстро разрушаютъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ шелкъ въ бурую, клейкую жидкость, которая при разбавленіи водою даетъ прозрачный растворъ; изъ этого раствора дубильная кислота осаждаетъ фиброинъ. Кислые пигменты также даютъ осадки. Концентрированная азотная кислота быстро разрушаетъ, разведенная образуетъ кеантопротеиновую кислоту и окрашиваетъ въ пріятный желтый цвѣтъ, который отъ щелочей становится темнѣе, а отъ кислотъ свѣтлѣе. Кипящій растворъ оловяной соли разрушаетъ шелкъ. Газообразная соляная кислота совершенно разрушаетъ волокно, концентрированный водный растворъ быстро растворяетъ. Соляная кислота 23°Вé растворяетъ на холоду шелкъ въ количествѣ равномъ по вѣсу собственнаго раствора, не будучи послѣ этого насыщенной. Фосфорная и мышьяковыя кислоты дѣйствуютъ сходно съ остальными кислотами, разбавленныя удаляютъ отъ сырого шелка часть серицина. Марганцовистая кислота въ свободномъ состояніи или въ видѣ калиевой соли окисляетъ шелкъ и окрашиваетъ въ бурый цвѣтъ образуя гидратъ окиси марганца, который удаляется растворомъ сѣрнистой кислоты, послѣ чего шелкъ приобретаетъ чисто бѣлый цвѣтъ. Концентрированный растворъ хромовой кислоты быстро растворяетъ шелкъ, болѣе разбавленный растворъ ея — (а также соли хромовой кислоты) окисляетъ шелкъ, сообщая въ то-же время слабо оливковый цвѣтъ. Плавленая щавелевая кислота, лимонная — также легко и вполне растворяютъ шелкъ при высокой температурѣ. Ледяной

уксусъ на холоду удаляетъ только одинъ пигментъ, причемъ серицинь остается нетронутымъ, но при высокой температурѣ подъ давленіемъ шелкъ растворяется. Концентрированные и умѣренно концентрированные растворы ѣдкаго кали и натра растворяютъ шелкъ; разбавленные растворы дѣйствуютъ главнымъ образомъ на серицинь, но въ то-же время уменьшаютъ блескъ волокна. Холодные растворы амміака не дѣйствуютъ замѣтнымъ образомъ на вываренный шелкъ, и примѣненіе его даже желательно въ нѣкоторыхъ случаяхъ, такъ какъ амміакъ сообщаетъ шелку, какъ будто, большее сродство къ известковымъ и магнезіальнымъ солямъ. Слабѣе дѣйствуютъ углекислыя щелочи. При обработкѣ сырого шелка теплымъ растворомъ мыла удаляется серицинь, и фиброннъ остается чистымъ и блестящимъ, но при долгомъ кипяченіи послѣдній страдаетъ. Хлоръ и хлорноватисто-кислыя соли быстро разрушаютъ шелкъ, но если примѣнять эти вещества въ видѣ очень разбавленныхъ растворовъ и обработанный ими шелкъ выложить на воздухъ, то волокно пріобрѣтаетъ большее сродство ко многимъ пигментамъ. Концентрированный растворъ основного хлористаго цинка, полученнаго нейтрализаціей хлористаго цинка окисью цинка, растворяетъ шелкъ на холоду медленно, при кипяченіи—быстро въ клейкую жидкость; изъ такого раствора при сильномъ разбавленіи шелкъ снова выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ, растворимыхъ въ амміакѣ. Кислый конц. растворъ хлористаго цинка также растворяетъ шелкъ, но при разбавленіи такого раствора подкисленной водой — ничего не выпадаетъ. При діализѣ до полного удаленія кислоты получаютъ водный растворъ химически измѣненнаго шелковичнаго вещества, но непригоднаго для научныхъ изслѣдованій, такъ какъ при этомъ процессѣ удаляется большая часть шелковичнаго вещества, и растворъ содержитъ, кромѣ того, цинкъ. При выпариваніи раствора до суха получается вещество, сходное по внѣшнему виду съ канифолью и нерастворимое вторично въ водѣ. Амміачные растворы окиси мѣди и никеля раст-

воряють шелкъ; нейтральныя соли, сахаръ, гумми-арабикумъ и пр., не образуютъ осадка, чѣмъ обуславливается отличие отъ хлопка.

Такимъ образомъ мы видимъ между шерстью и шелкомъ много общаго въ ихъ химическомъ составѣ, такъ какъ и шерстное — и шелковичное вещества причисляются къ одной сложной, разнообразной и непостоянной группѣ протеиновыхъ веществъ; поэтому также и наблюдается много общаго въ сродствѣ къ солямъ, кислотамъ, основаниямъ и пигментамъ. Сложныя измѣненія, претерпѣваемые протеиновыми веществами при различныхъ операціяхъ, большее знакомство съ ихъ физиологической стороной, чѣмъ съ химическимъ составомъ въ тѣсномъ смыслѣ этого слова, физическое строеніе волоконъ съ ихъ пористостью, слоистостью, способностью разбухать и пр. пр. дѣлаютъ вопросы крашенія спорными.

---

## VIII.

### Бѣлковыя вещества.

По своему химическому составу *бѣлковыя вещества родственны шерстнымъ и шелковичнымъ веществамъ и относятся (даже въ створоженномъ состояніи) совершенно подобно послѣднимъ къ красильнымъ веществамъ и солямъ.* Въ виду того удобства, что всѣ манипуляціи и взаимодействія съ бѣлками и солями или пигментами можно производить въ растворахъ, то доказать осуществленіе химическихъ соединеній между этими веществами значительно легче, чѣмъ при работѣ съ животными волокнами. Послѣднія кромѣ того, представляютъ собою тѣла неоднороднаго химически-активнаго состава; приходится считаться и (какъ выше упомянуто) съ физическимъ строеніемъ. Результаты крашенія животныхъ волоконъ можно сравнивать съ таковыми при крашеніи т. н. анимализированныхъ растительныхъ

волоконъ. Если мы пропитаемъ хлопокъ или ленъ растворами чистаго бѣлка, альбумина, caséogomm'a (т. е., казеина съ известью), высушимъ и запаримъ или пропустимъ на кислоту (чтобы створожить эти вещества и такимъ образомъ сдѣлать ихъ нерастворимыми въ водѣ), то такое волокно будетъ относиться къ пигментамъ совершенно подобно животному волокну и будетъ окрашиваться: 1) съ одной стороны, благодаря химическому сродству и 2) съ другой стороны, — силѣ притяженія частицъ другъ къ другу, развивающейся на поверхностяхъ соприкосновенія тѣлъ — адсорпціи.

Разсмотримъ вкратцѣ все, что намъ извѣстно относительно чисто бѣлковыхъ веществъ, т. е., относительно ихъ химическаго состава, химическихъ свойствъ и отношеній къ реактивамъ; затѣмъ разберемъ: возможно-ли химическое соединеніе между бѣлковыми веществами и пигментами.

Всѣ виды бѣлковъ можно раздѣлить на 1) протеины: альбумины (бѣлковая вещества) и альбуминоиды и 2) вещества интермедіарнаго состава. Протеиновые вещества содержатъ: С=50,6—54,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Н=6,5—7,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; N=15—17,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; O=20,9—23,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S=0,8—2,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> иногда Ph=0,42—0,85<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Они весьма легко разложимы, и поэтому ихъ трудно получить въ чистомъ видѣ. Относительно конституціи бѣлковыхъ веществъ можно судить только на основаніи ихъ продуктовъ расщепленія. Otto Cohnheim утверждаетъ, что азотъ въ бѣлкѣ присутствуетъ исключительно въ видѣ амидогруппъ. Пока еще нельзя сказать съ увѣренностью, что всѣ амидогруппы находятся въ свободномъ состояніи, но положительно можно утверждать, что они весьма способны къ реакціямъ. Быть можетъ присутствуютъ и такія амидогруппы (слѣдов., ароматич. ядра), которыя способны диацотироваться, но это послѣднее предположеніе мало вѣроятно. Содержащаяся въ бѣлкѣ сѣра отчасти удаляется разбавленными щелочами, причемъ свойства бѣлка (въ общемъ весьма способныя къ реакціямъ) замѣтно не нарушаются. Предполагаютъ, что бѣлокъ представляетъ собою

главнымъ образомъ конденсаціонный продуктъ альдегида аспарагиновой кислоты. Въ общемъ все свойства бѣлковыхъ веществъ заставляютъ вѣрить, что они обладаютъ кислото-щелочной природой.

Протеиновые или бѣлковые вещества представляютъ собою самую главную составную часть живого организма. Растительный организмъ состоитъ главнымъ образомъ изъ целлюлозы, — животный же — изъ протеиновыхъ веществъ. Протеиновые вещества образуются въ растеніяхъ благодаря жизненному процессу; матеріаломъ могутъ служить углекислота, вода, амміакъ, азотная кислота и другія азотистыя вещества. Они находятся главнымъ образомъ въ молодыхъ растительныхъ клѣточкахъ и сѣменахъ. Животный организмъ самъ по себѣ не образуетъ протеиновыхъ веществъ, но воспринимаетъ ихъ готовыми изъ растеній и только видоизмѣняетъ въ ту или другую сторону. Какъ растительныя —, такъ и животныя протеиновые вещества даютъ одни и тѣ же продукты превращенія, но таковыя животного организма легче перевариваются.

Протеиновые вещества аморфны, въ сухомъ видѣ часто просвѣчиваютъ какъ рогъ. Въ кристаллической формѣ удалось получить бѣлки изъ сѣмянъ конопли, тыквы и рицинуса; бѣлки животного организма получались въ кристаллахъ только въ соединеніи съ солями. Нѣкоторые виды растворимы въ водѣ, но изъ раствора не диффундируютъ черезъ животныя перепонки или пергаментную бумагу. Реакція раствора большею частью нейтральная. Нѣкоторые виды растворяются въ водѣ, содержащей соли, кислоты или щелочи. Все безъ исключенія растворяется въ щелочахъ и въ конц. минеральныхъ кислотахъ. Въ спирту — болѣе или менѣе нерастворимы. При нагрѣваніи воднаго раствора протеиновыхъ веществъ — послѣдніе часто выпадаютъ въ створоженномъ состояніи. Осѣвшій сгустокъ представляетъ собою нерастворимую модификацію. Осадки образуются отъ прибавки сильныхъ минеральныхъ кислотъ, многихъ металлическихъ солей, напр., мѣднаго



купороса, уксуснокислаго свинца, хлорной ртути и пр., затѣмъ отъ дубильной кислоты, салициловой кислоты, уксусной кислоты, спирта, ферроціанкаліума и пр. Изъ уксуснокислаго раствора бѣлков. вещества осаждаются дубильной кислотой или ферроціанкаліумомъ; изъ солянокислаго раствора — посредствомъ фосфорновольфрамовой кислоты; изъ уксуснокислаго или солянокислаго растворовъ насыщенными растворами поваренной соли, сѣрнокислыми солями амміака, натрія, калия, магнія и пр. Всѣ протеиновыя вещества при кипяченіи съ азотной кислотой (часто даже на холоду) окрашиваются въ желтый цвѣтъ образуя ксантопротеиновую кислоту. При обработкѣ растворомъ азотнокислой окиси ртути, содержащимъ немного азотистую кислоту, осаждаются протеиновыя вещества, окрашенныя въ розовый или пурпурнокрасный цвѣтъ (реактивъ Millon'a); при кипяченіи съ ѣдкимъ калиемъ (или натріемъ) протеиновыя вещества отъ одной капли раств. сѣрнокислой мѣди окрашиваются въ пурпурнокрасный или фіолетовый цвѣтъ (реакція біурета) При кипяченіи съ щелочнымъ растворомъ свинца осѣдаетъ сѣрнистый свинецъ.

Протеиновыя вещества обладаютъ способностью соединяться съ кислотами и основаніями. При опытахъ съ пигментами оказалось, что у нѣкоторыхъ родовъ преобладаетъ кислый — у другихъ щелочный характеръ. Напримѣръ: нуклеоальбумины и муцины обладаютъ болѣе ясно выраженнымъ кислымъ характеромъ (выпадаютъ отъ кислотъ и растворяются въ щелочахъ, вытѣсняють углекислоту изъ ея соединеній), они окрашиваютъ въ красный цвѣтъ лакмусовую бумажку. Гистоны же обладаютъ болѣе ясно выраженнымъ щелочнымъ характеромъ (выпадаютъ отъ щелочей и растворяются въ кислотахъ), они окрашиваютъ въ синій цвѣтъ красную лакмусовую бумажку.

При обработкѣ протеиновыхъ веществъ кислотами (напр., при кипяченіи съ сѣрной кислотой), въ особенности въ присутствіи хлористаго олова, или щелочами (лучше

всего баритовой водой) сначала образуется пептонъ, затѣмъ наступаетъ разложеніе на аминовыя кислоты жирнаго ряда (моно-амидо и ди-амидо-жирныя кислоты) какъ то: гликоколь  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ ), лейцинъ  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})$ , аспарагиновую кислоту  $(\text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2)$ , глютаминовую кислоту  $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2)$ , лейцинъ  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2(x))$ , лизинъ (діамидокапроновая кислота —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , обладающая щелочной природой), аргининъ (или гуанидинъ — амидовалеріановая кислота), гистидинъ (котораго конституція еще неизвѣстна). (Два послѣднихъ тѣла Kossel назвалъ „гексоновыми основаніями“), аминокислоты ароматическаго ряда, какъ то: фениль — амидопріоіоновую кислоту (фениль — аланинь  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ ) и тирозинъ  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  (1 : 4) — оксифениль — аланинь), затѣмъ, на амміакъ, сѣроводородъ и углекислоту.

Протеиновыя вещества легко загниваютъ, и при этомъ (какъ и при плавленіи съ щелочами) образуются многія упомянутыя выше тѣла и, кромѣ того, еще индолъ  $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH} \end{array} \text{CH})$ , скатоль ( $\beta$  — метиль — индолъ  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH})$ , крезоль  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH})$ , фениль—и окси-фениль уксусная кислота, уксусная, масляная, валеріановая и янтарныя кислоты, затѣмъ алколоидообразныя птомаины, токсины и пр.

По всѣмъ этимъ продуктамъ разложенія можно предположить, что молекула пектиновыхъ веществъ состоитъ главнымъ образомъ изъ атомныхъ группъ, принадлежащихъ къ ряду жирныхъ кислотъ и отчасти изъ атомныхъ группъ ароматическаго ряда.

При нагрѣваніи протеиновыхъ веществъ они вспучиваются, а затѣмъ выдѣляютъ эмфирематическія масла и углекислый аммоній вмѣстѣ съ горючими газами; при горѣніи распространяется запахъ жженого волоса. Пепсинъ (желудочный сокъ) превращаетъ бѣлковыя вещества при  $30 - 40^\circ$  въ анти- и геми-альбумозы, а затѣмъ въ пептонъ.

Альбумозами называются вещества, получающіяся при воздѣйствіи пепсиномъ и трипсиномъ; они представляютъ собою промежуточныя тѣла при переходѣ отъ бѣлка въ пептонъ. Альбумозы содержатъ кислыя и щелчныя вещества; ихъ смѣсь реагируетъ чаще всего какъ слабое основаніе.

Трипсинъ, какъ выше сказано, превращаетъ бѣлокъ при тѣхъ-же условіяхъ въ такія-же альбумозы, но затѣмъ анти-альбумоза переходитъ въ пептонъ, а геми-альбумоза разлагается дальше въ лейцинъ, тирозинъ, аспарагиновую кислоту и глютаминовую кислоту.

Въ то время какъ альбумозы осаждаются еще, напримеръ, отъ сѣрнокислаго аммонія, — пептоны не осаждаются уже большинствомъ реактивовъ. Но пептоны образуются изъ бѣлковъ не только что отъ дѣйствія пепсина и трипсина, но и отъ дѣйствія разбавленныхъ кислотъ или щелочей. Они еще весьма родственны съ бѣлковыми веществами; представляютъ собою аморфныя тѣла, растворимыя въ водѣ и разбавленномъ спиртѣ; они легко диффундируютъ черезъ животныя перепонки, не створаживаются при кипяченіи и не осаждаются при подбавленіи къ ихъ раствору азотной-, уксусной кислотъ, поваренной соли и вообще большинства реактивовъ, дѣйствующихъ на бѣлокъ. При дѣйствіи на щелочной растворъ пептона мѣднымъ купоросомъ получается пурпуровокрасное окрашиваніе. Образованіе желудочныхъ пептоновъ зависитъ, какъ предполагаютъ, отъ восприниманія бѣлковыми веществами элементовъ воды; панкреатинъ обусловливаетъ болѣе глубокое измѣненіе этихъ веществъ. Пептоны соединяются съ солями желѣза и образуютъ извѣстные препараты „liquor ferri peptonati.“

Скажемъ нѣсколько словъ о т. н. створаживающихся альбуминахъ (бѣлкахъ).

Слизистое вещество вокругъ желтка куриного яйца представляетъ собою бѣлокъ въ самой чистой формѣ для фабричнаго производства. Бѣлокъ отдѣляютъ отъ желтка

и выпариваютъ при низкой температурѣ до суха. Въ сухомъ видѣ онъ мало измѣняется на воздухѣ, но при увлажненіи легко загниваетъ, выдѣляетъ сѣроводородъ и становится мѣнѣ растворимымъ.

Совершенно чистый куриный бѣлокъ ( $C_{17}H_{112}N_{18}SO_{32}$ )<sup>3</sup> получается при помощи образованія нерастворимаго металлическаго соединенія; это соединеніе затѣмъ промываютъ, повторно осаждаютъ, очищаютъ, разлагаютъ и т. д. Реакція чистаго куринаго бѣлка кислая; онъ не створаживается при нагрѣваніи, не осаждается спиртомъ, эфиромъ, феноломъ, танниномъ, растворяется въ водѣ и осаждается отсюда солями и кислотами, но не щелочами. Разбавленная сѣрная-, соляная-, азотная-, пиро- и мета-фосфорная кислоты осаждаютъ обыкновенный бѣлокъ, причемъ, осадокъ растворяется въ водѣ и уксусной кислотѣ.

Всѣ продажные сорта альбумина содержатъ неорганическія соли, получаемыя въ видѣ зола при сжиганіи яичнаго бѣлка. Предполагаютъ, что присутствіе такихъ примѣсей обуславливаетъ существенное отличіе въ свойствахъ чистаго безъ зола яичнаго альбумина отъ продажнаго. Въ отличіе отъ чистаго бѣлка обыкновенный альбуминъ осаждается танниномъ. Минеральныя кислоты, многія металлическія соли и креозотъ даютъ осадки. Нейтральные растворы бѣлка створаживаются при  $75^{\circ}$ ; при сильномъ разбавленіи створаживаніе наступаетъ при болѣе высокой температурѣ. Щелочи и излишекъ уксусной кислоты препятствуютъ полному створаживанію. Кромѣ того, створаживаніе происходитъ отъ дѣйствія спирта и эфира. Въ видѣ такой модификаціи бѣлокъ нерастворяется въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ и разбавленныхъ кислотахъ, но растворяется въ щелочахъ и концентрированныхъ кислотахъ, причемъ щелочи образуютъ соли альбумината, а кислоты превращаютъ его въ синтонинъ. При обработкѣ растворимыми солями желѣза получается препаратъ „Liquor ferri albuminati“. Смѣсь альбуминовъ реагируетъ (на лакмусовую бумажку) нейтрально или слабо щелочно.

Главная составная часть желтка — нуклео-альбуминъ (— представляет собою кислое бѣлковое вещество, благодаря чему желтокъ легко окрашивается основными красками) кромѣ того, вителинъ и пр.

Серумъ-альбуминъ представляет собою главную составную часть всѣхъ питательныхъ жидкостей, иначе: — бѣлокъ крови, серозинъ или серинъ. По своему составу и свойствомъ весьма сходенъ съ яичнымъ бѣлкомъ; — отличается только болѣе темнымъ цвѣтомъ. Серумъ-альбуминъ получается при выпариваніи (при низкой температурѣ) серозной жидкости крови скотобоенъ. Онъ растворяется легко и совершенно уже въ 10<sup>0</sup>/о уксусной кислотѣ образуя соль-ацетатъ.

Фито-альбуминъ — встрѣчается въ растеніяхъ; растворяется въ водѣ, не осаждается отъ повар. соли. Оба послѣдніе вида альбуминовъ створаживаются, какъ и яичный бѣлокъ, при 70 — 75<sup>0</sup>.

Глобулинъ, фибриногенъ (метаглобулинъ), параглобулинъ, фитоглобулинъ и т. п. нерастворяемы въ водѣ, растворимы въ разбавленномъ растворѣ поваренной соли, створаживаются между 56<sup>0</sup> и 75<sup>0</sup>, осаждаются насыщеннымъ растворомъ поваренной соли.

Свертывающіеся альбумины: фибринъ, міозинъ, фито-міозинъ.

Сгустки: Ацидъ-альбуминъ (синтонинъ), легко растворимъ въ щелочахъ и разбавленныхъ кислотахъ, осаждается при нейтрализаціи. Изъ раствора при нагрѣваніи не осаждается. Щелочной альбуминатъ, нерастворяется въ водѣ, но растворяется въ щелочахъ и выпадаетъ при подкисленіи.

Казеинъ получается при подкисленіи молока, въ которомъ онъ находится въ видѣ щелочныхъ соединений, пресовкой и сушкой. Онъ идетъ въ продажу подъ названіемъ лактарина, и представляет собою желтый зернистый порошокъ. По химическому составу сходенъ съ бѣлкомъ, но по свойствамъ значительно отличается отъ послѣдняго. Чистый казеинъ получается повторнымъ раствореніемъ въ

укусной кислотѣ и осажденіемъ. Растворяется въ спиртѣ, мало въ водѣ, но легко растворяется даже въ слабыхъ растворахъ щелочей, напр., амміака, соды, буры и т. д. Растворъ съ прибавкой буры тѣмъ удобенъ, что не загниваетъ. Казеинъ растворяется и въ кислотахъ. Кислотность казеина настолько велика, что онъ выдѣляетъ углекислоту изъ углекислаго кальція и растворяетъ фосфорнокислый кальцій. Характерное отличіе представляетъ собою постоянное содержаніе фосфора. Казеинъ послѣ просушиванія имѣетъ видъ рогового вещества, пріобрѣтаетъ желтоватый цвѣтъ, разбухаетъ въ водѣ, растворяется въ водѣ послѣ прибавки самыхъ незначительныхъ количествъ щелочей или кислотъ, и при усредненіи снова выпадаетъ изъ этихъ растворовъ. При кипяченіи раствора створаживанія не наступаетъ. Казеинъ осаждается изъ растворовъ послѣ прибавки минеральныхъ кислотъ (но самый легкій излишекъ снова его растворяетъ), дубильной кислоты, уксусной кислоты (уже въ 10% снова растворяется), молочной кислоты, спирта, виннаго камня, квасцовъ, металлическихъ солей, сычуга и пр. При процессахъ перевариванія оставляетъ нуклеинъ. Въ ситценабиваніи употребляется вмѣсто альбумина (рѣдко).

Гемоглобинъ представляетъ собою красящее вещество красныхъ кровяныхъ тѣлецъ; легко соединяется съ кислородомъ, образуя оксигемоглобинъ, окисью углерода, образуя гемоглобиновую окись углерода. При расщепленіи гемоглобина получаютъ бѣлокъ и гематинъ.

Гематинъ  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$  представляетъ собою темный бурый порошокъ, при дѣйствіи ледянымъ уксусомъ и небольшимъ количествомъ поваренной соли получается солянокислая соль гематина — геминъ  $C_{32}H_{30}N_4FeO_3.HCl$ .

Нуклеины представляютъ собою аморфныя бѣлаго цвѣта массы, содержащія фосфорную кислоту въ видѣ эстерообразной связи. Они встрѣчаются въ кровяныхъ тѣльцахъ, желткѣ, спермѣ, пивныхъ дрожжахъ, пшеничной клейковинѣ и пр. Нуклеины нерастворимы въ водѣ, спиртѣ,

эфиръ и разбавленныхъ минеральныхъ кислотахъ, — легко растворяются въ щелочахъ. Нуклеины содержатъ въ своей молекулѣ бѣлокъ или группы сходныя съ бѣлкомъ. Собственно нуклеины образуютъ съ бѣлкомъ нуклеопротеиды, а парануклеины — нуклеоальбумины; въ такихъ соединеніяхъ нуклеины весьма часто встрѣчаются въ природѣ. Собственно нуклеины расщепляются при кипяченіи съ водою, разбавленными щелочами или кислотами на бѣлокъ и нуклеиновую кислоту; при тѣхъ же условіяхъ парануклеинъ расщепляется на бѣлокъ, гипоксантинъ и фосфорную кислоту. Нѣкоторые виды нуклеиновъ не содержатъ сѣры; нуклеоальбумины содержатъ сѣру и даютъ при расщепленіи тирозинъ. Конституція нуклеиновыхъ кислотъ, повидимому, сравнительно проста; они легко распадаются на метафосфорную кислоту, ксантиновыя тѣла (нуклеиновыя основанія) и на вещества близкія къ углеводамъ. Нуклеиновая кислота осаждается солями многихъ тяжелыхъ металловъ, образуя съ ними нерастворимыя соединенія, наприм., съ солями мѣди, цинка, свинца и желѣза. Она даетъ также окрашенные осадки со всеми основными пигментными солями. Несомнѣнно, осадки эти представляютъ собою нуклеиновокислыя соли пигментныхъ основаній.

Въ заключеніе можно сказать, что нуклеины играютъ въ организмѣ большую роль, именно: они представляютъ собою такъ сказать транспортныя средства желѣза. Напримѣръ: гематогенъ (нуклеиновидная составная часть желтка) содержитъ 0,3% желѣза въ органической восприимчивой формѣ.

*Альбуминоиды* представляютъ собою протеиновыя вещества, стояція ближе всего къ бѣлку; ихъ можно рассматривать какъ ближайшія производныя альбуминовъ. При кипяченіи съ водою они отчасти превращаются въ клей.

Глютинъ (или клей, въ чистомъ видѣ желатина) представляетъ собою вещество, содержащее азотъ. Онъ получается при кипяченіи костей, кожи и другихъ веществъ

животнаго организма и выпариваніи раствора при низкой температурѣ; при охлажденіи получается студень. Относительно предполагаемаго строенія желатины было говорено выше при шерсти. Въ отличіе отъ бѣлковъ глютинъ не выпадаетъ изъ водныхъ растворовъ отъ азотной кислоты и ферроціанкаліума. Дубильная кислота осаждаетъ клей, и такой осадокъ притягиваетъ (соединяется химически) многіе пигменты изъ ихъ растворовъ. Благодаря этому обстоятельству въ красильныхъ и ситценабивныхъ клей примѣняется часто для закрѣпленія танина; въ то-же время клей, будучи бѣлковымъ веществомъ и содержа азотъ въ видѣ амидогруппы, можетъ служить и протравой. Танинъ вообще соединяется со всѣми веществами организма дающимъ клей, на чемъ, какъ извѣстно, основывается дубленіе кожъ, которая послѣ этого не загниваетъ. При кипяченіи клея съ кислотами получаютъ продукты расщепленія: гликоколь и лейцинъ; тирозинъ при этомъ не выдѣляется.

Муцины или слизистыя вещества принадлежатъ къ кислымъ бѣлкамъ. Ближайшими продуктами расщепленія являются бѣлковая вещества и пигменты или углеводороды. Муцины (исключая желудочной слизи) легко извлекаютъ основныя краски.

Основныя вещества соединительныхъ тканей содержатъ кислыя муцинообразныя тѣла, называемыя мукоидами.

Кератинъ представляетъ собою вещество роговой ткани, образуетъ эпидермисъ, ногти, волоса и т. д., содержитъ сѣру, не измѣняется отъ дѣйствія желудочныхъ соковъ и вообще представляетъ собою довольно постоянное тѣло. Кератинъ освобождается постепенно отъ примѣсей обработкой кипящей водой, спиртомъ, эфиромъ и разбавленными кислотами. Онъ растворяется постепенно въ уксусной кислотѣ и амміакѣ, такъ какъ обладаетъ кислыми и основными свойствами, но не растворяется ни въ кипящей водѣ, ни въ сильно разбавленныхъ кислотахъ. Растворъ въ щелочахъ содержитъ щелочной сульфидъ, щелочной альбуминатъ и альбумозы. При кипяченіи съ разбавленной сѣрной



кислотой образуется лейцинъ  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  и тирозинъ  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ . (Подробности выше — при шерсти).

Хитинъ отличается отъ кератина тѣмъ, что не растворяется въ щелочахъ и даетъ при кипяченіи съ кислотами глюкозаминъ  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{NH}_2)$ .

Эластинъ не содержитъ сѣры; при кипяченіи съ разбавленной сѣрной кислотой выдѣляется лейцинъ.

Амилоидъ по химической природѣ представляетъ собою азото-содержащее бѣлковое вещество (альбуминоидъ); соединяется съ щелочными красками.

Створаживающіяся бѣлковыя вещества примѣняются въ ситценабивномъ дѣлѣ для закрѣпленія минеральныхъ красокъ и пигментныхъ лаковъ. Окрашенный нерастворимый порошокъ смѣшивается съ густымъ растворомъ альбумина въ водѣ, набивается на ткань и запаривается; при этомъ альбуминъ свертывается и прочно приклеиваетъ краску къ волокну.

О химическомъ соединеніи альбумина съ подобными цвѣтными тѣлами или съ растит. волокномъ, конечно, не можетъ быть и рѣчи.

Обработки и воздѣйствія, подобныя описаннымъ, — именно: примѣненіе высокой температуры, нейтральныхъ щелочныхъ и кислыхъ солей, кислотъ — слабыхъ и концентрированныхъ, мыльныхъ растворовъ, чистой воды — холодной и горячей и пр. пр., — все это встрѣчается такъ или иначе при крашеніи животныхъ волоконъ. При всѣхъ этихъ операціяхъ мы наблюдаемъ постепенное и постоянное образованіе сложныхъ амидокислотъ, способныхъ вступать въ химическое соединеніе съ кислыми и основными тѣлами.

Такъ какъ животное волокно не представляетъ собою цѣликомъ химически достаточно активнаго вещества, и при обработкѣ, упомянутыми выше, различными растворами и жидкостями не превращается, опять таки, цѣликомъ въ вещество съ болѣе ясно выраженнымъ химическимъ характеромъ, кромѣ того, количество образовавшихся сложныхъ амидокислотъ или смѣси амидокислотъ *не постоянное*, а

измѣняющееся въ зависимости отъ различныхъ условій, напр.: концентраціи кислоты или щелочи, температуры и пр., то поэтому и реакціи замѣщенія и присоединенія не могутъ происходить въ количественномъ отношеніи. Пористость, слоистость, а также наружная кожа животныхъ волокнистыхъ веществъ несомнѣнно обусловливаютъ явленія адсорпціи, диффузіи и т. п. Вполнѣ правдоподобно, напр., предположеніе, что разбросанныя внутреннія клѣточки шерстяного волокна, обладающія большимъ сродствомъ къ пигментамъ, чѣмъ наружныя чешуйки роговиднаго состава, становятся болѣе доступными для растворовъ солей и пигментовъ послѣ обработки слабыми кислотами, отъ дѣйствія которыхъ раскрываются чешуйки и клѣточки эпителия.

---

## IX.

Перейдемъ теперь къ протравленію шерсти и шелка.

Шерсть при погруженіи въ разведенный растворъ металлическихъ солей воспринимаетъ главнымъ образомъ гидроокись металла, но также и часть кислоты примѣн. соли. Лучше всего дѣло идетъ при кипяченіи. Въ баркѣ остается обыкновенно кислая соль. При погруженіи въ концентрированный растворъ соли происходитъ обратное явленіе, т. е., волокно извлекаетъ больше кислоты, чѣмъ металла. Процессъ протравленія долженъ идти медленно и постепенно, — иначе гидроокись стелется только по поверхности и неравномѣрно, поэтому нельзя примѣнять легко диссоціирующіхъ солей. Пригодными являются сѣрнокислыя соли тяжелыхъ металловъ, двухромокислый калий (или натрій) и фтористый хромъ. Но даже и эти соли разлагаются слишкомъ быстро, поэтому прибѣгаютъ къ мѣрамъ замедленія диссоціи, напр., уменьшаютъ температуру барки, прибавляютъ виннаго камня, щавелевой кислоты, сѣрной кислоты и т. п.

Позволю себѣ привести нѣкоторыя литературныя данныя, которыя, быть можетъ, помогутъ выяснитъ вопросъ относительно процессовъ при протравленіи шерсти (Färber Ztg. 1898 г. стр. 296 Dr. Eberle и Dr. Fr. Ulfers).

Dr. Eberle и Dr. Fr. Ulfers производили рядъ опытовъ, чтобы опредѣлить насколько сильно вліяетъ природа кислоты глиноземной соли на процессъ протравленія. Сильной кислотой считается соляная кислота, затѣмъ идутъ сѣрная, щавелевая, уксусная, винная и молочная кислоты. Опыты съ фосфорнокислыми, муравьинокислыми, уксуснокислыми, пропионовокислыми, маслянокислыми, янтарнокислыми, глицериновокислотными, лимоннокислыми, циановокислотными, ксантогеновокислотными и галлокислотными солями глинозема оказались неудачными въ виду ихъ недостаточной растворимости или легкой разложимости. Пригодными являются хорошо растворимыя и постоянныя при нагрѣваніи солянокислыя, бромистокислыя, этиль-сѣрнокислыя, сѣрнокислыя, виннокислыя, яблочнокислыя, роданистоводородокислыя, малоновокислыя, щавелевокислыя, гликолевокислыя, молочнокислыя и окси-изомаслянокислыя соли глинозема. Въ виду того, что нѣкоторыя изъ приведенныхъ кислотъ плохо растворяли осажденную гидроокись алюминія и, слѣдовательно, затруднялось количественное опредѣленіе готовой соли, то для приготовленія протравочной барки пришлось примѣнять свободныя кислоты, кислыя соли, главнымъ же образомъ нейтральныя калиевыя соли въ эквивалентномъ количествѣ съ квасцами. Бралось 10 gr. шерстяной пряжи, и обработка велась впродолженіи 1½ часа, послѣ чего протравленная шерсть окрашивалась въ особой баркѣ 12% экстрактомъ синяго дерева. Результаты видны изъ приложенной таблицы. Особыми опытами было установлено, что присутствіе въ протравочной баркѣ свободныхъ кислотъ или кислыхъ солей вредно вліяетъ на образованіе краски. Степень вреда зависитъ отъ количества кислоты и силы ея кислотности. Прибавка слабыхъ щелочей или гидрата глинозема ослабляетъ таковое нежелательное явленіе.

Плюсовка со- держать : 1 эквивалентъ квасцовъ, 1 эквивалентъ нейтральной калийной соли кислоты:	Окраска гематинномъ.	Числовая мѣра силы кислоты, опредѣлен. изъ		1/100 граммъ-экви- валентъ кислоты, растворенной въ 250 смм воды, растворили гли- нозема (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).
		Электролити- ческой прово- димости.	Иммерсионной величины для тросниковаго сахара.	
Окси—изомасл.	Густая фиолетовая	1,2	0,010	2,004 g.
Молочной	" "	1,0	0,013	1,884 "
Гликолевой	" фиолетовая, сла- бѣ предыдущей	1,3	0,010	1,904 "
Щавелевой	Болѣ мутная фиолетовая	19,7	0,186	3,455 "
Малоновой	Болѣ свѣтлая красно- фиолетовая	3,1	0,031	1,954 "
Роданистоводо- родной	Болѣ свѣтлая красно- фиолетовая	—	—	—
Яблочнокислой	Средней густоты фиоле- товой съ краснымъ оттѣнкомъ	1,3	0,013	0,752 "
Виннокислой	Средней густоты съ си- нимъ оттѣнкомъ.	2,3	—	1,328 "
Сѣрной	Свѣтлая, красноватая фиолетовая, какъ въ случаѣ примѣненія квасцовъ безъ вспомо- гательной соли.	65,0	0,536	— "
Этиль-сѣрной		—	1,000	— "
Бромнатоводо- родной		100,1	0,980	— "
Соляной		100.	1,000	— "

Ничего подобнаго не замѣчается при протравленіи хромо-каліевой солью, на которую свободная щавелевая кислота и кислый виннокислый калий дѣйствуютъ по большей части въ обратномъ смыслѣ.

Изъ таблицы видно, что если примѣнять нейтральную соль кислоты, то образование краски зависитъ отъ степени

кислотности кислоты данной соли. Окраски измѣнялись, при равныхъ количествахъ глинозема и гематеина, отъ свѣтлаго сѣраго до темнаго синяго цвѣтовъ.

Мы можемъ, слѣдовательно, сказать (говорять авторы) слѣдующее: Интензивность образованія краски при крашеніи гематеиномъ съ глиноземной протравой и вспомогательной солью представляетъ собою функцію силы кислоты вспомогательной соли.

Изъ всего этого оказывается, что не только винная-, щавелевая—и молочныя кислоты являются полезными прибавками при протравленіи, но таковыми могутъ быть и другія, напр., гликолевая кислота, окси-изомасляная кислота и, какъ будетъ показано ниже, борносѣрная кислота. Кромѣ того становится понятнымъ почему при повторномъ промываніи протравленной шерсти повышается способность къ восприниманію протравочныхъ пигментовъ: именно, при этомъ удаляются излишки кислотъ, на что ясно указываетъ кислая реакція промывныхъ водъ.

Относительно явленій при протравочныхъ окраскахъ можно сказать слѣдующее: шерстяное волокно воспринимаетъ протравочный металлъ (въ данномъ случаѣ глиноземъ), что можетъ произойти только при соприкосновеніи съ растворомъ такового. Для растворенія необходима кислота и къ тому-же, въ виду непостоянства соли, довольно сильная. Такимъ образомъ квасцы являются вполнѣ удовлетворительной солью. Однако, по опыту, шерсть извлекаетъ изъ раствора протравочной соли не только металлъ, но одновременно и кислоту. Квасцы отдають глиноземъ и извѣстное количество сѣрной кислоты шерсти, которая затѣмъ переноситъ все это въ красильную барку. Если же въ протравочной баркѣ присутствуютъ рядомъ съ металлическими солями еще и щелочныя соли слабыхъ кислотъ, то сильная щелочь нейтрализуетъ сильную кислоту глиноземной соли и отдаетъ вмѣсто того эквивалентное количество слабой кислоты, которую и воспринимаетъ шерсть. Такъ какъ въ красильной баркѣ свободная кислота пре-

пятствуетъ образованію краски смотря по своей силѣ, то замѣна сильной кислоты болѣе слабой — весьма желательна, что и подтверждается наблюденіемъ.

Можетъ показаться страннымъ: почему шерсть извлекаетъ изъ протравочной барки именно соль слабѣйшей кислоты со слабымъ основаніемъ, а не предпочтительно болѣе сильную кислоту (въ видѣ, хотя бы кислото-основного соединенія) или же сильное основаніе, образовавшейся вслѣдствіе нейтрализаціи, соли? По всей вѣроятности здѣсь играетъ роль гидролитическое расщепленіе глиноземныхъ солей, причѣмъ компоненты ихъ воспринимаются шерстью изъ раствора отдѣльно. Только такимъ образомъ можно объяснить почему соли желѣза, хрома, олова и т. п. пригодны для протравленія, а соли калия, натрія, литія и т. п. не пригодны для этой цѣли въ болѣе тѣсномъ смыслѣ этого слова.

Въ другомъ отношеніи (по опытамъ Dr. G. Eberle и Dr. Fr. Ulfers'a) чѣмъ силы кислотностей дѣйствуютъ: роданистый водородъ, малоновая кислота и щавелевая кислота. По измѣреніямъ Оствальда роданистый водородъ представляетъ собою сильную кислоту, а, между тѣмъ, результаты крашенія удовлетворительны. Здѣсь исключеніе только кажущееся: — роданистый водородъ постоянно въ горячей водѣ только короткое время; онъ довольно быстро распадается на углекислоту, сѣрнистый углеродъ и амміакъ. Такимъ образомъ изъ барки исчезаетъ въ скоромъ времени сильная кислота и остается только слабая кислота, да и эта отчасти нейтрализуется образующимся амміакомъ. Точно также малоновая и щавелевая кислоты претерпѣваютъ измѣненія въ протравочной баркѣ. По изслѣдованіямъ Lapraik'a (*Journal für pract. Chemie* 47, 305 до 339) какъ разъ эти обѣ кислоты обладаютъ особенностью переходить при соприкосновеніи съ соединеніями окиси хрома въ новыя сложныя соединенія (точь въ точь въ томъ же родѣ какъ ціанистый водородъ и соединенія окиси желѣза превращаются въ ферриціанистый водородъ). Суще-

ствование шавелевокислого хрома въ растворѣ обнаруживалось съ помощію спектроскопа, а калиевая соль шавелевокислого хрома получалась въ видѣ кристалловъ. Строеііе  $K_6Cr_2(C_2O_4)_6$  соотвѣтствуетъ вполнѣ такому красной кровяной соли  $K_6Fe_2(CN)_{12}$ . Малоновая кислота не даетъ свободной хромомалоновой кислоты, но соли ея извѣстны. Янтарная кислота уже вообще не соединяется съ окисью хрома. Повидимому подобнымъ же образомъ относятся упомянутыя кислоты къ глинозему.

При протравленіи хромомъ присутствіе свободныхъ кислотъ и кислыхъ солей является весьма полезнымъ. Хромъ-кали представляетъ собою щелочную соль; если она приходитъ въ соприкосновеніе съ сильной кислотой, то нейтрализуетъ послѣднюю, причѣмъ освобождается хромовая кислота, которая затѣмъ переходитъ въ окись хрома, теряетъ свою кислотную природу и часто обуславливаетъ густоту цвѣта окисляя пигментъ. Если же прибавимъ къ протравочной баркѣ слабую органическую кислоту или ея кислую соль (напр. винный камень), то имѣемъ превосходное возстановляющее средство, которое помогаетъ образованію окиси хрома и такимъ образомъ повышаетъ интензивность цвѣта.

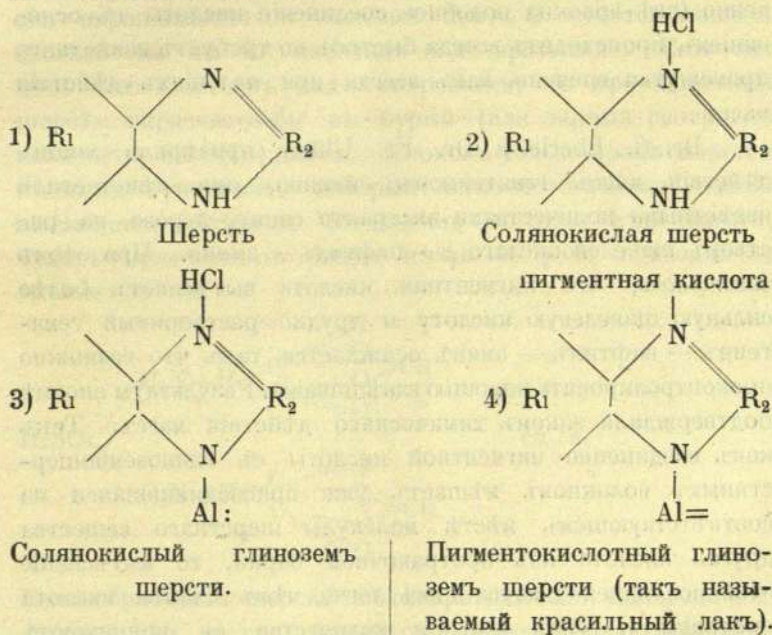
Такимъ образомъ первымъ условіемъ благопріятнаго дѣйствія хромокалиевой протравы является удачный выборъ вспомогательныхъ веществъ. Слишкомъ большая прибавка кислотъ дѣйствуетъ вредно и въ этомъ случаѣ, а вѣрная смѣсь сильныхъ и слабыхъ кислотъ даетъ въ особенности хорошіе результаты.

Кромѣ этого Dr. G. Eberle и Dr. Fr. Ulfers изслѣдовали дѣйствіе Egalisol'a, т. е. борносѣрной кислоты. Оказалось, что такое не уступаетъ винному камню касательно повышенія равномерности и интензивности окраски.

Въ заключеніе они предлагаютъ свой взглядъ на процессы при протравленіи, причѣмъ оговариваются, что не выдаютъ его за достовѣрный.

Въ настоящее время, говорятъ они, шерсть разсматривается многими какъ амидокарбоновая кислота. Относительно присутствія карбоксильной группы существуютъ только предположенія, но за наличность амидогруппъ говорятъ наблюденія, такъ напр., способность шерсти диацетироваться.

Если придерживаться того взгляда, что шерсть соединяется химически съ основаніемъ протравы и пигментной кислотой, то, для наглядности, можно привести слѣдующія схемы формулъ химическихъ соединеній шерстного вещества съ кислотами и основаніями:



Кислотоосновная группа, каковую представляет здѣсь амидиновое кольцо, воспринимаетъ, вслѣдствіе преимущественно щелочной природы при основномъ азотѣ, прежде всего отщепленную гидролитически кислоту, причемъ кислотная природа кислой NH группы увеличивается, и послѣдняя въ свою очередь связываетъ глиноземъ. (Извѣстныя



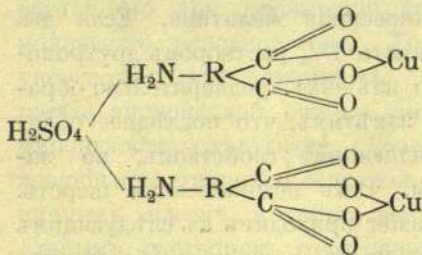
вещества аналогичнаго строенія, такъ называемые амидины, обладаютъ сильно щелочнымъ и слабо кислымъ характеромъ, послѣдній значительно усиливается присутствіемъ кислой группы въ молекулѣ, благодаря чему возможно, напримѣръ, приготовить известковые лаки). Въ красильной баркѣ въ свое время кислотная группа вытѣсняется пигментной кислотой. Такая замѣна иногда даже сильной кислоты слабой пигментной кислотой происходитъ вслѣдствіе дѣйствія молекулярныхъ массъ. Пигментная кислота со своей тяжелой молекулой вытѣсняетъ болѣе подвижную легкую кислотную группу, почему это явленіе никогда не наступаетъ мгновенно (въ волокна подобное соединеніе кислоты съ основаніемъ происходитъ всегда быстро), но требуетъ извѣстнаго промежутка времени, какъ всегда при явленіяхъ дѣйствія массъ.

Dr. G. Eberle и Dr. Fr. Ulfers провѣрили законъ дѣйствія массъ гематеиномъ; именно, они дѣйствовали извѣстными количествами экстракта сняго дерева на растворъ шавелевоксилаго  $\beta$  — нафтиль — амина. При этомъ замѣчалось, что пигментная кислота вытѣсняетъ болѣе сильную шавелевую кислоту и трудно растворимый гематеинъ — нафтиль — аминъ осаждается, такъ что возможно проконтролировать помощію взвѣшиванія. Результаты вполне подтверждали законъ химическаго дѣйствія массъ. Такъ какъ соединенію пигментной кислоты съ глиноземношерстянымъ волокномъ мѣшаетъ уже присоединившаяся на соотвѣтствующемъ мѣстѣ молекулы шерстнаго вещества другая кислота изъ протравочной барки, то вытѣсненіе этой послѣдней удастся тѣмъ легче, чѣмъ слабѣе кислота протравы и чѣмъ меньшія количества ея принимаютъ участіе.

Такимъ образомъ мы видимъ, что Dr. G. Eberle и Dr. Fr. Ulfers составляютъ формулу для шерсти, отличающуюся отъ приводимой мною выше, но обладающую также кислотоосновными свойствами. Признавая вѣрность ихъ опытовъ и (несомнѣнно) законъ дѣйствія массъ, я все таки

присоединяюсь ко мнѣнію тѣхъ изслѣдователей, которые признаютъ за шерстнымъ веществомъ переменный составъ веществъ: — измѣняющихся и трудноизмѣняющихся при обработкѣ различными жидкостями и растворами. Первыя, при процессахъ крашенія, превращаются постепенно (будучи бѣлковыми веществами) въ амидо—имидо—карбоновые кислоты активнаго и пассивнаго характеровъ, — вторыя удерживаютъ форму волокна, которое съ теченіемъ времени становится болѣе пористымъ и обуславливаетъ явленія адсорпціи.

При протравленіи шерсти, напр., мѣднымъ купоросомъ она окрашивается въ зеленый цвѣтъ и остается таковой сколько бы мы не кипятимъ и не промывали. Если бы мѣдь осаждалась въ видѣ гидроокиси, то при кипяченіи шерсть окрасилась-бы въ бурый (или черный смотря по количеству  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) цвѣтъ. Хлопокъ только пропитывается мѣднымъ купоросомъ, который легко и безъ затрудненій вымывается. Формула соединенія, по всей вѣроятности, будетъ представлять собою нѣчто въ родъ приводимой; именно:



см. в.

Если обработать шерсть послѣ протравленія, протравочной краской, то, въ силу большаго сродства, образуется лакъ между пигментной кислотой и металломъ протравы, который (лакъ) механически закрѣпляется въ порахъ волокна; если же лакъ содержитъ—или остаются свободными нѣкоторыя кислыя или щелочныя группы, то въ этомъ случаѣ можетъ произойти и химическое соединеніе съ волокномъ, т. е., образуется весьма сложное соединеніе.

Разсмотримъ теперь работы W. M. Gardner'a и T. Caster'a относительно протравленія шерсти двуххромо-кислымъ калиемъ (Färb. Ztg. 1899 г. стр. 109).

Сначала они опредѣлили то количество шерстной желатины, которое переходитъ въ растворъ при продолжительномъ кипяченіи съ водою; это количество опредѣлилось въ 1,65%. Сухой остатокъ растворялся въ водѣ и нерастворялся въ спиртѣ. Послѣ обработки двуххромокислымъ калиемъ въ присутствіи сѣрной и молочной кислотъ въ растворъ переходитъ уже гораздо меньшее количество органическихъ веществъ, т. е., шерстной желатины. Это объясняется тѣмъ, что часть желатинообразныхъ составныхъ частей шерсти отъ дѣйствія хромовыхъ солей становится нерастворимой.

Шерстная желатина обладаетъ щелочными свойствами; ея растворъ не выдѣляетъ при нагрѣваніи съ ѣдкимъ натромъ амміака; возстановляющее свойство выражено слабо; кипящіе растворы перманганата и хромовой кислоты разрушаютъ медленно. Прибавка шерстной желатины къ протравочной баркѣ замедляетъ возстановленіе хромовой кислоты; сходно дѣйствуетъ и обыкновенная желатина. Если два шерстяныхъ волокна протравить 1% растворомъ двуххромокислаго калия, причемъ одно изъ нихъ предварительно обработать кипящей водою, то замѣтимъ, что послѣднее обладаетъ большимъ возстановляющимъ свойствомъ, но закрѣпляетъ меньше протравы, чѣмъ обыкновенная шерсть.

W. M. Gardner и T. Caster приходятъ къ слѣдующимъ заключеніямъ: 1) Барка съ много разъ употреблявшимся растворомъ хромовой протравы дѣйствуетъ лучше, но не вслѣдствіи присутствія шерстной желатины. 2) Въ то-же время шерстная желатина играетъ важную роль при процессѣ протравленія постольку, поскольку она увеличиваетъ количество закрѣпленнаго хрома и замедляетъ возстановленіе протравы. 3) Возможно, что желатиновое вещество связано съ ланугиновой кислотой и что это соединеніе разлагается при кипяченіи съ хромовой протравой, причемъ желатина

закрѣпляетъ хромъ; это соединеніе, въ свою очередь при дальнѣйшемъ ходѣ дѣла, разлагается такимъ образомъ, что окись хрома соединяется съ ланугиновой кислотой.

## X.

Шелкъ. Шелкъ сходенъ по своимъ свойствамъ съ шерстью; онъ также обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ металлическимъ солямъ, которое, однако, здѣсь на холоду сильнѣе, чѣмъ при кипяченіи. При погруженіи шелка въ растворъ металлической соли онъ воспринимаетъ, подобно шерсти, часть гидроокиси и часть кислоты. Для протравленія шелкъ опускается въ холодный концентрированный растворъ металлической соли, и, спустя нѣкоторое время промывается водой; при этомъ часть протравы диссоциируетъ, и шелкъ воспринимаетъ еще нѣкоторое количество гидроокиси. Напримѣръ: при смачиваніи шелка растворомъ сѣрнокислаго алюминія небольшая часть глинезема связывается, но при промываніи водою закрѣпляется большее количество основной соли. Тоже самое происходитъ и съ укуснокислымъ алюминіемъ. При протравленіи сырого шелка сѣрнокислой окисью желѣза, происходитъ, по всей вѣроятности, слѣдующее. Разложеніе этой соли до образованія нерастворимой основной соли обусловливается шелковичнымъ клеемъ и самимъ волокномъ. Промывка водой и слабымъ растворомъ соды заканчиваетъ разложеніе основного сѣрнокислаго желѣза и закрѣпляетъ большее количество окиси желѣза. При протравленіи вывареннаго шелка разложеніе обусловливается отчасти волокномъ и отчасти промывкой. При долгомъ пребываніи протравленнаго окисью желѣза шелка на воздухъ послѣдній разрушается вслѣдствіе медленнаго окисленія волокна.

Дубильная кислота закрѣпляется довольно прочно и не вымывается простой водой. Теплый мыльный растворъ

удаляет дубильную кислоту; при этом первоначальныя свойства шелка, повидимому, нѣсколько измѣняются. Дубильная кислота дѣйствуетъ на шелкъ до нѣкоторой степени подобно тому какъ на кожу, такъ какъ явленія эндосмоса и экзосмоса наблюдаются лишь въ слабой степени; поэтому шелкъ обработанный растворомъ дубильной кислоты теряетъ способность окрашиваться пигментами и абсорбировать металлическія соли. Только наружная кожа способна еще вступить въ реакцію.

По опытамъ Dr. P. Hergmann'a (Färb. Zeit. 1903 стр. 37) выходитъ, что волокно воспринимаетъ различныя количества протравы по опредѣленнымъ законамъ въ зависимости отъ продолжительности обработки. Восприниманіе протравы увеличивается и достигаетъ своего maximum'a послѣ 6-ти часовой и даже 2-хъ дневной обработки. Оловянная — и глиноземная протрава обусловливають при продолжающейся (послѣ максимально воспринятаго количества) обработкѣ разрушеніе волокна и потерю въ вѣсѣ. Это послѣднее происходитъ отчасти при одновременномъ накопленіи протравы, а отчасти и тогда, когда количество ея остается неизмѣннымъ. Желѣзныя — и хромовыя протравы не вліяютъ на волокно послѣ насыщенія даже при недѣльной продолжительности обработки.

L. Hwass на основаніи своихъ наблюденій надъ протравленіемъ шелка пришелъ къ убѣжденію, что между волокномъ и металлической солью ни вообще, ни во время осажденія протравы не происходитъ никакой химической реакціи.

Онъ говоритъ, между прочимъ, слѣдующее. (Färb. Zeit. 1890/91. Heft 13 стр. 221) „Bevor ich die Hypothese, der ich mich angeschlossen, näher berühre, will ich einige der von mir während der letzten Jahre gemachten Untersuchungen über die Beizen und ihre Beziehungen zu den Fasern erwähnen, welche einigermaßen diese Frage beleuchten und welche mich aus dem Lager der Befürworter der

chemischen Theorie in dasjenige der Anhänger der mechanischen schritt für schritt geführt gaben.

Для своихъ опытовъ съ хлорнымъ оловомъ L. Hwass бралъ растворъ удѣльн. вѣса 1,5251. ( $15^{\circ}\text{C}$ ), содержащій 21,81 олова и 27,20 хлора, т. е., состоящій изъ  $\text{SnCl}_4$  съ небольшимъ излишкомъ  $\text{HCl}$ , и обрабатывалъ шелкъ по способу, принятому въ практикѣ: погружалъ въ барку съ растворомъ хлорнаго олова, откручивалъ, промывалъ, нейтрализовалъ содой и въ нѣкоторыхъ случаяхъ кипятилъ для полнѣйшей нейтрализаціи въ мыльной баркѣ. Послѣ каждой такой операціи брались пробы и изслѣдовались. Оказалось, что продолжительность погруженія (при условіи полного предварительнаго смачиванія шелка водой) не имѣетъ значенія. Шелкъ не воспринималъ изъ барки никакихъ нерастворимыхъ соединеній, и растворъ также не становился болѣе кислымъ, чѣмъ до того времени. Если бы шелкъ извлекалъ изъ раствора, окись олова, то кислотность оставшихся веществъ должна была бы повыситься. Нерастворимое соединеніе олова образуется въ порахъ волокна во время промыванія, а количество осадка зависитъ отъ способа производства этой операціи промывки. При промываніи въ водяной банѣ вѣсъ обрабатывающагося шелка не увеличивается настолько сильно, какъ при обработкѣ на машинѣ. Если промывать шелкъ въ водяной банѣ, то вода, проникая въ поры его, вызываетъ разложеніе хлорида, причемъ осѣдаетъ оксихлоридъ, а въ растворъ переходитъ соляная кислота и часть неуспѣвшего разложиться хлорнаго олова. Присутствіе же соляной кислоты замедляетъ разложеніе соли. Если промывать шелкъ на машинѣ, то постоянный притокъ свѣжей воды даетъ возможность для полного разложенія соли, а слѣдовательно, и увеличенія количества осадка.

Слѣдующій опытъ подтверждаетъ это. Шелкъ погружался сначала въ растворъ хлорнаго олова  $30^{\circ}\text{Bé}$ , затѣмъ переносился въ таковой  $5^{\circ}\text{Bé}$  и послѣ этого промывался. Вѣсъ увеличивался на 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Другая проба обрабатывалась

растворомъ хлорнаго олова  $30^{\circ}\text{Vé}$  и непосредственно послѣ этого промывалась; — вѣсъ увеличивался на  $10^{\circ}/_{\text{о}}$ . Ясно что шелкъ воспринималъ соединеніе олова только при разложеніи хлорнаго олова, при промывкѣ, и что едва-ли происходитъ какое либо химическое соединеніе. Сейчасъ же послѣ промывки шелкъ содержалъ еще хлоръ, значить онъ воспринялъ оксихлоридъ, но послѣ обработки растворомъ соды и въ мыльной баркѣ оставалась только гидроокись олова, что подтвердилъ и анализъ.

При протравленіи сырого шелка хлорнымъ оловомъ гидроокись послѣдняго воспринималась не только фибриноиномъ, но и шелковичнымъ воскомъ. Послѣ удаленія этого воска или клея помощію выварки въ мыльномъ растворѣ, фиброинъ воспринималъ большую часть закрѣпленнаго клеємъ количества окиси олова, въ то время какъ другая часть переходила въ мыльную барку. Изъ этого слѣдуетъ, что на шелку закрѣпится большее количество окиси олова, если его сначала обработать хлорнымъ оловомъ, а затѣмъ выварить, чѣмъ наоборотъ. Если повторить обработку растворомъ хлорнаго олова, водой и растворомъ соды, то шелкъ увеличивается въ вѣсѣ на столько же (и даже немного больше) какъ и въ первый разъ. Это доказываетъ больше всего остального, что восприниманіе соединеній олова происходитъ какъ разъ во время промыванія, а не изъ барки.

При этихъ опытахъ все говорило за механическое отложеніе гидроокиси олова внутри волоконъ. Опыты съ основной сѣрнокислой окисью желѣза только подтвердили этотъ взглядъ, хотя первыя пробы говорили болѣе за химическую теорію, чѣмъ соотвѣтствующія таковыя съ хлорнымъ оловомъ; именно: „тутъ мнѣ удалось (говорить Нwass) констатировать, что шелкъ воспринимаетъ уже въ самой баркѣ основную соль и къ тому-же другого состава, чѣмъ та, которая заключается въ баркѣ, и что продолжительность пребыванія шелка въ растворѣ также играетъ роль: —

жидкость въ баркѣ обладала послѣ того болѣе кислой реакціей, чѣмъ сначала.

Слѣдовательно, волокна разлагаютъ желѣзную соль; это не доказываетъ, однако, того, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ химическимъ соединеніемъ между волокномъ и выдѣлившейся солью, такъ какъ подобнаго-же расщепленія можно достигнуть весьма легко чисто механическими силами; на примѣръ, посредствомъ нагрѣванія, достаточнаго разбавленія водой и пр. Постепенное разложеніе соли наступаетъ даже при долгомъ стояніи раствора, и въ этомъ случаѣ образуется нерастворимая основная — и кислая соль. Если волокно закрѣпляетъ осадокъ и даже увеличиваетъ разложеніе солей, то развѣ это не можетъ быть вызвано тѣми-же самыми силами, которыя дѣйствуютъ въ томъ случаѣ, когда мы погрузимъ нитку въ насыщенный растворъ квасцовъ и на ней начинаютъ образовываться кристаллы?

Слѣдуетъ замѣтить, что самая большая часть желѣзной соли воспринимается шелкомъ все таки не изъ барки, а во время промыванія. Мнѣ хотѣлось узнать: нѣтъ ли разницы между той солью, которая извлекается шелкомъ изъ барки, и тою, которая выдѣляется при промываніи? Таковой не оказалось; точно также не было никакой разницы въ свойствахъ между той солью, которая выдѣлилась на волокнѣ, и той, которая осѣла на дно сосуда. При обработкѣ щелочами осадки во всѣхъ случаяхъ разлагались такъ, что кислота соединялась со щелочью, и выдѣлялась гидроокись, причемъ свойства на волокнѣ не измѣнялись. Если вложить шелкъ въ растворъ аммоніумъ-сульфидрата, то вскорѣ желѣзо переходитъ въ соответствующее сѣрнистое соединеніе, которое остается на волокнѣ и окрашиваетъ шелкъ въ черный цвѣтъ. Послѣ обработки протравленнаго шелка желтой кровяной солью и соляной кислотой количественно образуется берлинская лазурь, которая не отдѣляется отъ волокна. Въ щелочной баркѣ въ растворъ снова переходила ферроціановая кислота, а на волокнѣ оставалась гидроокись.



Было ясно видно, что всякое нерастворимое соединеніе воспринималось и закрѣплялось волокномъ болѣе или менѣе прочно, но соединенія, растворимыя въ водѣ, переходили въ растворъ. Развѣ мыслимо при этомъ химическое соединеніе между волокномъ и соединеніями желѣза? (спрашиваетъ Нwass.) Фиброинъ всегда реагируетъ какъ фиброинъ, и протрава всегда какъ таковая. И гдѣ же точки соединенія? У фиброина, котораго раціональная формула намъ еще не вполне извѣстна, пожалуй, таковыя мыслимы, но гдѣ же они будутъ у сѣрнистаго желѣза, берлинской лазури и т. д.?

Опыты съ другими протравами показали, что шелкъ воспринимаетъ почти всѣ металлическія соединенія независимо отъ ихъ химическаго характера и состава; наприм., если мы пропитаемъ шелкъ растворомъ хлористаго барія и пропустимъ затѣмъ черезъ растворъ сѣрнокислаго натра, то на волокнѣ осѣдаетъ значительная часть сѣрнокислаго барія. Врядъ ли кто захочетъ признать химическое соединеніе!

Если мы возьмемъ шелкъ уже протравленный гидроокисью олова и начнемъ обрабатывать его желѣзными солями, то слѣдовало бы ожидать (принимая химическое соединеніе между волокномъ и гидроокисью олова), что воспріймется меньшее количество гидроокиси желѣза, такъ какъ невозможно-же въ этомъ случаѣ предположить химическаго соединенія между гидроокисью олова и гидроокисью желѣза: но на самомъ дѣлѣ все идетъ наоборотъ: чѣмъ больше гидроокиси олова содержитъ шелкъ, тѣмъ больше воспринимаетъ онъ гидроокиси желѣза и тѣмъ лучше закрѣпляются какъ послѣдняя, такъ и другія упомянутыя соединенія желѣза, оксигидратъ, ферро-ціанистое желѣзо. Такимъ образомъ гидроокись олова служить протравой для солей желѣза.

Какъ извѣстно шелкъ извлекаетъ изъ раствора дубильной кислоты до 20% отъ своего вѣса танина. Имѣемъ ли мы здѣсь дѣло съ химическимъ соединеніемъ? Отвѣтъ

отрицательный и на слѣдующихъ основаніяхъ: хотя шелкъ и воспринялъ значительное количество дубильной кислоты (въ зависимости отъ продолжительности пребыванія въ растворѣ и концентраціи послѣдняго), но при промываніи кипящей водой большая часть дубильной кислоты снова переходитъ въ растворъ; спиртъ извлекаетъ обратно почти весь воспринятый шелкомъ танинъ.

Если-бы дубильная кислота была связана химически, то невозможно-бы было объяснить механическое раствореніе послѣдней.

Если, къ тому-же, шелкъ содержалъ окись металла, то происходило очевидно химическое соединеніе между послѣдней и таниномъ. Одновременно дубильная кислота закрѣплялась въ большомъ количествѣ и механически, если только желѣзо находилось въ видѣ такого соединенія, на которое не могъ вліять танинъ, напр., — въ видѣ берлинской лазури.

Менѣе интересны были опыты съ масляными протравами, которыя также воспринимались волокномъ, но легко удалялись всякимъ растворителемъ.

Противъ химической теоріи вообще сильно говорить то обстоятельство, что обѣ части (т. е., волокно и протрава) во всѣхъ случаяхъ сохраняютъ тѣ-же свойства и ту-же растворимость какъ до взаимнаго соприкосновенія.

Впрочемъ, нельзя совершенно отрицать возможности химическихъ явленій, но при таковыхъ всегда наблюдается разрушеніе волокна.

На волокно могутъ дѣйствовать химически какъ окись желѣза, такъ и окись олова. Если, на примѣръ, шелкъ съ осажденной въ порахъ его гидроокисью желѣза оставить лежать нѣкоторое время на воздухѣ, то волокно, въ зависимости отъ количества желѣза, или повреждается, или совсѣмъ разрушается. Очевидно тутъ происходитъ химическая реакція, — наступило перемѣщеніе атомовъ. Берлинская лазурь, или дубильнокислая окись желѣза не за-

трагиваютъ настолькоъ сильно волокна шелка; это происходитъ, конечно, отъ того, что упомянутыя соли нейтральны. Окись олова въ присутствіи свѣта повреждаетъ и даже совсѣмъ разрушаетъ шелкъ.“

Въ отвѣтъ на приведенные Нwass'омъ доводы противъ химической теоріи можно повторить только то, что было сказано выше; именно: приверженцы механической теоріи приводятъ постоянно такіе примѣры и случаи механическаго отложенія въ порахъ волоконъ химически индифферентныхъ или почти неактивныхъ порошковъ, противъ которыхъ никто и не возражаетъ. Нwass говоритъ такъ: „У фиброина, котораго рациональная формула еще не вполнѣ извѣстна, пожалуй, мыслимы химически активныя группы, но гдѣ же таковыя будутъ у сѣрнистаго желѣза, берлинской лазури и т. п.“ Приверженцы смѣшанной химико-механической теоріи главнымъ образомъ стремятся выяснитъ и доказать присутствіе химически активныхъ группъ въ веществѣ животнаго волокна, которыя въ состояніи давать химическія соединенія съ *химически активными тѣлами, а не съ нейтральными или почти безразличными соединеніями.* Нwass же допускаетъ возможность спорнаго вопроса и доказываетъ то, что для всѣхъ ясно, понятно и относительно чего никто и не споритъ. Несомнѣнно, что сѣрнистое желѣзо и берлинская лазурь закрѣплены въ порахъ волокна совершенно механически (въ общемъ смыслѣ этого слова).

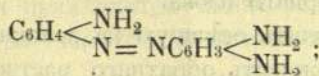
Доводы Нwass'а, что растворъ сѣрнокислаго натра осаждаетъ внутри волокна, пропитаннаго растворомъ хлористаго барія, сѣрнокислый барій, что растворъ щелочи разрушаетъ берлинскую лазурь на волокнѣ, что таннинъ даетъ на волокнѣ, протравленномъ желѣзными солями, дубильнокислое желѣзо и пр., и *потому* де немыслимо химическое соединеніе между баріемъ етс и волокномъ, по моему мнѣнію, совершенно уже неубѣдительны.

Хлористый барій представляетъ ли собою химическое соединеніе хлора и барія? Полагаю что ни у кого не явится сомнѣнія въ наличности химическаго соединенія между хло-

ромъ и баріемъ только на томъ основаніи, что растворъ сѣрнокислаго натра даетъ осадокъ сѣрнокислаго барія съ растворомъ хлористаго барія. Тоже самое: образованіе осадка дубильнокислаго желѣза при сливаніи вмѣстѣ растворовъ танина и сѣрнокислаго желѣза не докажетъ никому отсутствія химическаго соединенія между желѣзомъ и сѣрной кислотой. Слѣдовательно, если-бы и существовало химическое соединеніе между волокномъ и металломъ, то и тогда возможно бы было быстрое разложеніе такого соединенія, которое во всякомъ случаѣ не отличалось-бы прочностью.

Неоспоримо и то, что сѣрнокислая окись желѣза разлагается въ водномъ растворѣ, выдѣляя трудно растворимую основную соль, что между шелкомъ и осѣвшей на немъ желѣзной солью не существуетъ химической связи (какъ увидимъ ниже, такой желѣзной солью можно протравить даже порошокъ сѣрнокислаго барія), но шелкъ разлагаетъ и кислыя соли, которыя сами собою уже не разлагаются.

Что танинъ вымывается изъ шелка водой (между прочимъ, съ большимъ трудомъ и не вполне) не указываетъ на отсутствіе химической связи, такъ какъ намъ извѣстны несомнѣнно химическія соединенія кислотъ со слабыми основаніями, которыя разлагаются водою; напримеръ: три-амидо-ацобензолъ



трехъ-кислотныя соли его разлагаются водою; фуксинъ, котораго лишь однокислотная соль постоянна, но уже двухкислотная соль разлагается при разбавленіи раствора водою и др.

Вполнѣ заслуживаютъ вниманія объясненія процессовъ при протравленіи шелка Henri Silbermann'a (Färber-Ztg. 1897 стр. 34).

Шелкъ обладаетъ значительнымъ сродствомъ къ солямъ окиси олова (именно, къ SnCl<sub>4</sub>), чего не замѣчается по

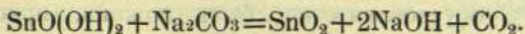
отношенію къ солямъ закиси олова. Безводная соль хлорнаго олова сильно повреждаетъ волокно шелка.

Чаще всего шелкъ обрабатываютъ въ сыромъ — не вываренномъ видѣ, потому что серицинъ (слабая кислота) выказываетъ особенно сильное сродство къ металлическимъ основаніямъ. Его погружаютъ на нѣсколько часовъ въ протравочную барку съ растворомъ хлорнаго олова или пинкъ — соли ( $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 30 — 35°Вé, затѣмъ открываютъ и промываютъ. Оставшееся на волокнѣ хлорное олово, подъ вліяніемъ воды, начинаетъ диссоціировать, причемъ хлоръ отчасти замѣщается гидроксильными группами, а отчасти и совсѣмъ удаляется. Анализъ шелка, обработаннаго такимъ образомъ, доказалъ присутствіе основнаго хлорнаго олова рядомъ съ небольшими количествами гидроокиси олова (оловянной кислоты) и метаоловянной кислоты.

Вслѣдствіе извлеченія шелкомъ изъ протравочной барки основной соли, растворъ въ послѣдней послѣ каждой обработки становится все болѣе и болѣе кислымъ, такъ что оказывается необходимой нейтрализація излишней кислоты концентрированнымъ растворомъ амміака. Съ теченіемъ времени въ протравочныхъ баркахъ накапливается значительное количество хлористаго аммонія, такъ какъ волокно воспринимаетъ эту соль въ меньшемъ размѣрѣ, чѣмъ таковую хлорнаго олова.

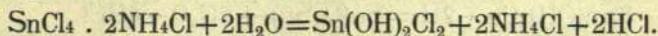
Чтобы закрѣпить осѣвшую на волокнѣ окись олова, и устранить возможность обратнаго растворенія во время вторичнаго пропуска на растворъ хлорнаго олова, то промытый шелкъ обрабатываютъ сначала холоднымъ растворомъ соды 3 — 4°Вé, затѣмъ тепловатымъ жирнымъ растворомъ мыла 50% (или, еще проще, въ одной баркѣ изъ соды и мыла при 50°С). При работѣ съ *Cuits* можно поднять температуру до 60 — 70°С, но не выше, такъ какъ въ черезъ-чуръ горячей закрѣпительной баркѣ свѣже осажденная окись олова можетъ снова раствориться. Обработка содой дѣйствуетъ на закрѣпленную основную соль хлорнаго

олова (оксихлоридъ олова), повидимому, такъ, что сначала образуется оксигидратъ олова или  $\alpha$  — оловянная кислота, скажемъ  $\text{SnO}(\text{OH})_2$ , а затѣмъ наступаетъ обезвоживаніе по слѣдующему уравненію :

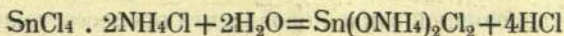


Можно предположить, что хрупкость протравленного шелкового волокна (каковой недостатокъ пріобрѣтается имъ послѣ долгаго пребыванія на воздухѣ въ особенности въ присутствіи свѣта) всецѣло обуславливается переходомъ окиси олова путемъ дегидратациі въ метаоловяную кислоту; этотъ процессъ дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на молекулярное сцѣпленіе шелковичнаго вещества. Окись олова, обезвоженная содой (ангидридъ оловянной кислоты), менѣе склонна къ переходу въ мета — соединеніе. Назначеніе мыла въ закрѣпленной баркѣ состоитъ въ томъ, чтобы возвратитъ поврежденному волокну гибкость и эластичность или „оживитъ“ его, размягчитъ и нѣкоторымъ образомъ раскрыть. Обработка мыломъ повышаетъ способность шелка къ восприниманію новыхъ количествъ хлорнаго олова при послѣдующемъ пропускѣ на растворъ этой соли. Трехкратное повтореніе пропуска на барку съ растворомъ оловянной соли отяжеляетъ шелкъ Если на 25 — 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 6 — кратное — 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 7 — кратное — 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 8 — кратное — 90 — 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> и 10 — кратное больше чѣмъ на 160<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Если примѣняется пинкъ-соль, то приходится, конечно, брать растворъ большей концентраціи.

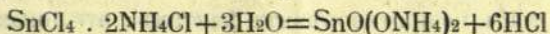
Въ промывной баркѣ разложеніе идетъ по слѣдующему равенству :



Основные хлорооловянныя соли и оловянная кислота закрѣпляются на волокнѣ, а нашатырь остается въ баркѣ. Отчасти, по всей вѣроятности, диссоціация идетъ въ смыслѣ:

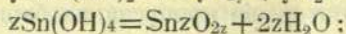
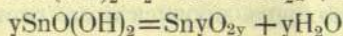
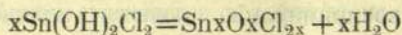


и

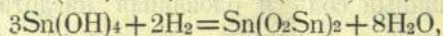
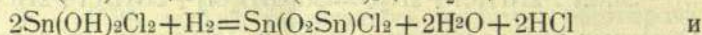
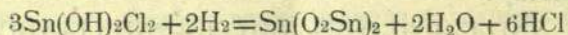


На волокно переходить, слѣдовательно, и аммиакъ. Такимъ образомъ шелкъ обработанный растворомъ пинкъ-соли, содержитъ большее количество азота; кромѣ того, такой шелкъ выказываетъ меньшую чувствительность къ дѣйствию свѣта, что обуславливается, быть можетъ, присутствіемъ аммоніевыхъ солей оловянной кислоты.

Шелкъ, протравленный (отяжеленный) хлорнымъ оловомъ или пинкъ-солью, не слѣдуетъ выкладывать на свѣтъ, такъ какъ солнечные лучи въ теченіи нѣсколькихъ часовъ окончательно портятъ волокно: оно становится жесткимъ и хрупкимъ. Объясненія этого явленія пока только гадательныя. Пожалуй, можно предположить, что химическая энергія свѣтовыхъ лучей вызываетъ обезвоживаніе, соединенное съ полимеризаціей (образованіе внутренняго ангидрида метаоловянноокислой окиси олова), закрѣпленныхъ на волокнѣ молекулъ основнаго хлорнаго олова (оксихлоридъ олова) и оловянной кислоты равно и метаоловянной кислоты въ смыслѣ формулъ:



эта реакція распространяется и на молекулы шелковаго волокна, которое (вслѣдствіе наступающаго обезвоживанія), не измѣняясь химически существеннымъ образомъ, все таки разрушается въ конецъ. Возможно также, что отъ дѣйствія свѣта наступаютъ процессы возстановленія въ смыслѣ равенствъ:



причемъ одновременно наступаетъ дегидратация и образованіе метаоловянной закиси олова; эти процессы тоже могутъ перенести реакцію на само волокно, и послѣднее разрушается. Такой взглядъ не противорѣчитъ фактамъ: это доказывается

тѣмъ обстоятельствомъ, что волокно, обработанное хлорнымъ оловомъ и выставленное на свѣтъ, содержитъ свободную соляную кислоту. Такимъ образомъ намъ становится яснымъ : почему волокно, обработанное на послѣдокъ содой и мыломъ, становится менѣе чувствительнымъ ко вліянію свѣта. Именно : десгидратация и быть можетъ, полимеризация происходятъ уже въ этой закрѣпительной баркѣ, причемъ растворъ мыла защищаетъ шелкъ отъ поврежденія во время наступленія вышеупомянутаго процесса.

Весьма часто примѣняется смѣшанное отяжеленіе шелка оловянными солями ; именно : „пинькованный“ (обработанный пинкъ-солью) шелкъ пропускается на барки съ растворомъ таннина или металлическихъ солей. Дубильная кислота отчасти предохраняетъ волокно отъ вреднаго дѣйствія окиси олова. Чѣмъ больше закрѣплено на волокнѣ олова, тѣмъ больше сродства выказываетъ оно по отношенію къ гидроокиси желѣза. Тотъ фактъ, что въ послѣднемъ случаѣ гидроокись желѣза и, полученная изъ нея, берлинская лазурь закрѣпляются прочнѣе, чѣмъ при обыкновенныхъ обстоятельствахъ, можно объяснить кистымъ характеромъ окисловъ олова, которые играютъ такимъ образомъ роль протравъ для гидрата желѣза и его соединеній.

Способъ Waldstein'a, Peter'a и Spot'a (D.R.P.No 80790) имѣетъ цѣлью нейтрализовать оловянную кислоту и уничтожить ея вредное дѣйствіе. Примѣняютъ обработку солями, которыя легко отдають свое основаніе и переводятъ оловянную кислоту въ трудно растворимое соединеніе. Такими солями могутъ быть растворимыя соли металловъ барія, свинца съ органическими кислотами : уксусной к., щавелевой к. и винной к., затѣмъ, — неорганическія соли, которыя не осаждаются амміакомъ, или растворимы въ излишкѣ послѣдняго (напр., хлористый барій, азотнокислая мѣдь и т. д. въ амміачномъ растворѣ), далѣе, — окислы и гидраты (напр., гидроокись барія, гидроокись магнезіи, гидроокись желѣза) и, наконецъ, — двойныя соли (напр., магнезіумъ-аммоніумъ-хлоридъ и т. п.).



Хорошихъ результатовъ можно достигнуть, если замѣнить соду въ закрѣпительной баркѣ фосфорнокислымъ натромъ. Преимущество такой обработки состоитъ въ томъ, что шелкъ не теряетъ своего бѣлаго цвѣта, блеска (который иногда даже увеличивается) и оцупи. Не смотря на значительное количество воспринятой окиси металла, абсорбционная способность волокна не уменьшается, а, напротивъ, увеличивается. Крѣпость шелка уменьшается, но только незначительно. Кроме того, выварка шелка не уничтожаетъ сродства волокна къ отяжеляющимъ веществамъ. Химическій процессъ еще не выясненъ въ достаточной степени. По всей вѣроятности на волокнѣ не сразу получается фосфорнокислое олово. Можно полагать, что закрѣпляющая соль въ баркѣ диссоциируетъ, причемъ ея основаніе (натрій) переводитъ на волокнѣ основное хлорное олово въ окись олова; свободная фосфорная кислота также извлекается волокномъ изъ барки и закрѣпляется; затѣмъ эта фосфорная кислота въ свою очередь извлекаетъ окись олова (во время послѣдующаго пропуска на барку съ растворомъ пинкъ-соли) и закрѣпляетъ на волокнѣ.

Промывныя воды изъ барокъ съ хлорнымъ оловомъ содержатъ значительныя количества основного хлористаго олова, вымытаго изъ волокна во время энергичной обработки водой.

Способъ Neuhas'a (D.R.P.No75896). Сырой, суплированный, вываренный или выкрашенный шелкъ (также и Schappe) обрабатывается впродолженіи одного часа въ (25—30°Bé) растворѣ хлорнаго олова, откручивается и промывается; затѣмъ обрабатывается впродолженіи  $\frac{1}{2}$ —1 часа въ подогрѣтомъ кислотомъ, нейтральномъ или щелочномъ растворѣ растворимыхъ фосфорнокислыхъ солей (напр., натрія 3—5°Bé), и снова промывается; при этомъ на волокнѣ образуется фосфорнокислое олово. Подготовленный такимъ образомъ шелкъ поступаетъ въ теплый растворъ кремннатріевой соли (3—5°Bé) и обрабатывается —  $\frac{1}{2}$ —1 часа. Кислое фосфорнокислое олово обладаетъ способностью

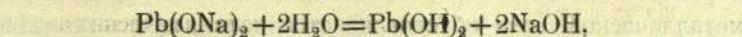
воспринимать изъ растворовъ кремневую кислоту въ такомъ количествѣ, что вываренный шелкъ отяжеляется послѣ пяти обработокъ растворами хлорнаго олова, фосфатовъ и силикатовъ на 120<sup>0</sup>/. Внутри волокна накапливается при этомъ смѣсь фосфорнокислаго и кремнекислаго олова. Волокно при умѣренной обработкѣ по этому способу не теряетъ цвѣта, блеска, ошупи и эластичности. Въ заключеніе шелкъ пропускаютъ на теплый растворъ мыла, промываютъ, кислятъ и красятъ; если-же шелкъ былъ окрашенъ уже раньше, то, послѣ мыльной барки, прямо авивируютъ.

Азотнокислый висмутъ весьма пригоденъ для протравленія шелка, такъ какъ онъ разлагается большимъ количествомъ воды подобно хлорному олову; именно: образуется  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 + x\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; кромѣ того, такое соединеніе не настолько сильно повреждаетъ волокно какъ окись олова. Для закрѣпленія примѣняется разбавленная сѣрная кислота, которая превращаетъ окись висмута въ сѣрнокислый висмутъ. Повтореніемъ операцій можно достигнуть отяжеленія на 150<sup>0</sup>/%.

Вольфрамокислый натрій  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  примѣняется только послѣ крашенія, такъ какъ не даетъ нерастворимыхъ основныхъ солей. Шелкъ не обладаетъ средствомъ къ этой соли (вполнѣ нейтральное соединеніе); послѣдняя не диссоціируется въ присутствіи волокна и не закрѣпляется послѣднимъ. Но за то вольфрамокислый натрій является пригоднымъ для перевода на волокнѣ гидрата олова въ нерастворимое основное вольфрамокислое олово:  $\text{Sn}(\text{WO}_4)_4 + x\text{SnO}(\text{OH})_2$ .

Отяжеленіе солями свинца слѣдуетъ признать нежелательнымъ въ виду вреднаго дѣйствія на здоровье.

Bonnet предложилъ примѣнять натріумъ — плюмбать. Эта протрава диссоціируетъ на волокнѣ при энергичномъ промываніи по слѣдующему равенству:



причемъ на волокнѣ закрѣпляется нерастворимый гидратъ окиси свинца. Чтобы устранить возможность обратнаго

растворенія окиси свинца въ щелочной жидкости — прибавляютъ къ послѣдней немного сѣрной кислоты и затѣмъ шелкъ промываютъ въ чистой водѣ.

Соли сурьмы можно закрѣпить танниномъ. Если же приходится имѣть дѣло съ хлористой сурьмой, которая въ водѣ диссоціируетъ, то обработку можно вести сходно съ таковою хлорнымъ оловомъ.

Солями барія протравляютъ слѣдующимъ образомъ. (Chevalier, франц. пат. № 97090, 1872). Шелкъ сначала обрабатывается 10 минутъ въ кипящемъ растворѣ глауберовой соли 20°Вé, выкручивается и затѣмъ обрабатывается 10 мин. въ растворѣ хлористаго барія 25°Вé. Къ обоимъ растворамъ прибавляютъ амміака до слабо щелочной реакціи, чтобы облегчить абсорпцію. Внутри волокна происходитъ взаимодействіе обоихъ солей, и образуется сѣрнокислый барій, который задерживается исключительно механически. Такой способъ отяжеленія придаетъ шелку блестящій бѣлый цвѣтъ, но механически воспринятый порошокъ сѣрнокислаго барія сильно пылитъ.

Если шелкъ протравленъ растительными веществами, то онъ часто покрывается плесенью; чтобы уничтожить этотъ недостатокъ — такое волокно пропитываютъ антисептическими и антицимотическими средствами, напримѣръ: солями цинка, двойными солями хлористаго цинка и барія, салициловой кислотой, борной кислотой, борнокислымъ глиноземомъ, хлорной ртутью и др.

Dr. P. Hermann въ своей статьѣ „Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse“ (Färb. Zeit. 1903 г. стр. 37) говоритъ, что: „Хотя механическая теорія диссоціаціи насчитываетъ самое большее количество приверженцевъ, но послѣдняя не можетъ объяснить всѣхъ явленій. Вѣрнѣе всего, что въ тѣхъ случаяхъ, когда мы имѣемъ дѣло съ первичнымъ явленіемъ протравливанія, то фактъ разложенія металлической соли обусловливается каталитическимъ дѣйствіемъ волокна“. Подъ первичнымъ протравливаніемъ Dr. P. Hermann подразумѣваетъ тотъ случай, когда протрава

закрѣпляется вслѣдствіе исключительнаго вліянія волокна (вслѣдствіе сродства волокна къ протравѣ, въ противоположность къ протравленію посредствомъ импрегнированія, фиксаціи, комбинаціи и диссоціаціи, какъ на примѣръ: протравленіе съ помощью танина—сурьмы, жирной кислоты—глинозема, проявленія паромъ и т. д.). Слѣдовательно, по предположенію Dr. P. Heermann'a, реакція разложенія металлической соли совершается подъ вліяніемъ шерстнаго и шелковичнаго веществъ или самихъ волоконъ, которыя сами при этомъ не измѣняются.

---

## XI.

Перейдемъ теперь къ хлопку.

Разсматривая подъ микроскопомъ хлопчато-бумажное волокно, можно замѣтить, что оно представляетъ собою плоскую, мѣстами или по всей длинѣ спирально свернутую, лентообразную трубочку съ утолщенными краями и многочисленными въ безпорядкѣ полосками на поверхности. Картина становится яснѣе и характернѣе при смачиваніи разглядываемаго волокна водою. Поперечный разрѣзъ — показываетъ, что стѣнки и отверстія различныхъ волоконъ не всегда имѣютъ одно и то-же соотношеніе въ размѣрахъ: иногда ширина канала (называемаго по латыни *lumen*) бываетъ въ 3 — 4 раза шире стѣнокъ, а иногда отверстіе почти совсѣмъ отсутствуетъ. Въ послѣднемъ случаѣ волокна представляются широкими, прозрачными, пронизанными неравномѣрными складками — плоскими цилиндриками. Это все незрѣлыя волокна, въ которыхъ еще незамѣтно раздѣленія клѣточныхъ стѣнокъ; они не окрашиваются такъ хорошо, какъ спѣлыя волокна и обнаруживаются въ кускахъ хлопчатобумажной ткани при окрашиваніи индигомъ или краппомъ по бѣлымъ или блѣднымъ

черточкамъ, разсѣяннымъ здѣсь и тамъ по окрашенному куску. Въ практикѣ такія волокна называются мертвымъ волосомъ, а обусловленные ими черточки — сѣдиной. Полузрѣлыя волокна при размачиваніи въ водѣ иногда вздуваются и образуютъ пустыя трубки; подобнымъ образомъ обработанныя волокна окрашиваются уже лучше.

Въ виду того, что химическій составъ зрѣлыхъ и незрѣлыхъ волоконъ почти одинаковъ можно, какъ кажется, почти навѣрняка утверждать, что причина различной густоты окраски заключается въ люменѣ, т. е., во внутреннемъ каналѣ; чѣмъ болѣе его емкость, тѣмъ большее количество краски остается внутри волокна, тѣмъ гуще окраска.

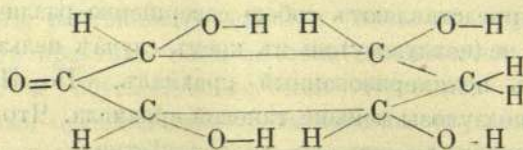
На самомъ дѣлѣ каждое отдѣльное волокно представляетъ собою удлинненную, заостренную къ верху клѣточку эпидермиса, которой верхній конецъ заросъ, въ то время какъ нижній, т. е., оторванный отъ зерна, неравномерно растрепанъ. Снаружи волокно имѣетъ кожицу, называемую Cuticula. По химическому составу сырой хлопокъ состоитъ (по Черчу и Гуго Мюллеру) изъ 87 — 91% целлюлозы; 6 — 8% воды; 0,22 — 0,5% воска и жира; 0,5 — 0,6% азотистыхъ веществъ; 0,1 — 0,12% золы и незначительнаго количества пигмента. Такъ какъ главной составной частью хлопка представляется целлюлоза, и химическія отношенія поэтому почти тождественны съ таковыми послѣдней въ особенности послѣ процессовъ отбѣлки, когда удаляется значительное количество примѣсей, то остановимся немного на целлюлозѣ.

*Целлюлоза* (лигноза) представляетъ собою вещество безцвѣтное, безвкусное и безъ запаха, уд. в. 1,2 — 1,5, нерастворимое въ обыкновенныхъ растворителяхъ. По химическому составу она принадлежитъ къ группѣ углеводовъ и считается близко сродной крахмалу и декстрину; формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . По Zd. H. Skranp и I. König'у (Berichte der Deutsch Chem. Ges. 34, стр. 1115 до 1118) целлюлоза и

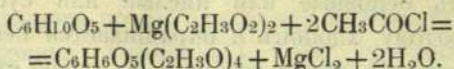
крахмалъ представляютъ собою совершенно различныя вещества, и ее (целлюлозу) ни въ коемъ случаѣ нельзя принимать какъ полимеризованный крахмалъ. По Настюкову молекула целлюлозы меньше таковой крахмала. Что касается до конституціи, то она еще мало извѣстна.

Одно время утверждали, что хлопокъ и вообще целлюлоза не содержатъ никакихъ веществъ, которыя бы могли связать основные или кислые или субстантивные пигменты (поэтому хлопокъ и окрашивается непрочно), но теперь о целлюлозѣ часто говорятъ съ одной стороны какъ о слабой кислотѣ или альдегидѣ, — съ другой стороны какъ о спиртѣ. Иные предполагаютъ, что клѣтчатка представляетъ собою т. н. гидратъ углерода, и ея составъ можетъ быть выраженъ формулой  $C_6(H_2O)_5$  (т. е., соединеніе углерода и воды).

Въ пользу альдегиднаго характера целлюлозы говоритъ до нѣкоторой степени то обстоятельство, что клѣтчатка обладаетъ способностью легко окисляться, (даже подъ влияніемъ кислорода воздуха, какъ напр., занавѣски и т. п.). Если нагрѣть целлюлозу съ уксуснокислымъ ангидридомъ на  $180^{\circ}$ , то получается гексаацетильное соединеніе  $C_6H_4O_4(OC_2H_3O)_6$ . Требуется большой излишекъ ангидрида, и дальнѣйшаго присоединенія не наблюдается. Получается аморфная масса, которая растворяется въ концентрированной уксусной кислотѣ. Извѣстны калиевыя, натровыя, свинцовыя, непостоянныя солеобразныя соединенія целлюлозы со свойствами, напоминающими таковыя алкоголятовъ; поэтому целлюлозу считали трехъ-атомнымъ спиртомъ. Затѣмъ оказалось возможнымъ приготовить три — ацетиль — монобензоатъ и тетрабензоатъ, а также тетра-ацетатъ, благодаря чему стали доказывать присутствіе четырехъ гидроксильныхъ группъ. Cross и Bevan (Proceedings Chem. Soc. 17, 22, 23) принимаютъ, что тетраацетатъ целлюлозы представляетъ собою эстеръ нерасщепленной целлюлозы состава  $C_6H_6O(OC_2H_3O)_4$ . По ихъ предположенію целлюлоза обладаетъ кетонной формулой



Образованіе тетра-ацетата целлюлозы происходитъ безъ особыхъ затрудненій по слѣдующему уравненію



Сходно съ этимъ получается и тетра-бутиратъ целлюлозы. Для послѣдней цѣли способъ видоизмѣняется соотвѣтственно реакціонной способности бутилирующей смѣси. Кромѣ этихъ соединений целлюлозныхъ эстеровъ извѣстны еще нитраты целлюлозы, о которыхъ будетъ упомянуто ниже.

Ацетаты целлюлозы коллоидальной природы; растворимость ихъ равна таковой нитратовъ, но разница зависитъ отъ растворяющихъ средствъ, напр., ацетатъ совершенно нерастворимъ въ: метиловомъ и этиловомъ спиртахъ, этиль-ацетатъ, амиль-ацетатъ, ацетонъ и эфиръ, — растворимъ въ: этиль-бензоатъ, хлороформъ, эпихлоргидринъ, ацеть-ангидридъ, лебяномъ уксуcъ и нитробензолъ. Растворъ затвердѣваетъ при охлажденіи въ твердый и прозрачный студень. Растворы въ хлороформъ, эпихлоргидринъ или этиль-бензоатъ съ ацетономъ можно разбавлять по желанію не опасаясь образованія осадка. По отношенію къ химическимъ реактивамъ онъ довольно постояненъ; напр., умѣренно концентрированныя кислоты (исключая  $\text{HNO}_3$ ) также мало измѣняютъ, какъ и нитраты целлюлозы. Водныя щелочи, которыя разлагаютъ нитраты уже на холоду — не вредятъ ацетату даже при сравнительно высокихъ температурахъ. При долгомъ кипяченіи со спиртовымъ растворомъ фдкаго натра, тонкія пластинки ацетата обмыливаются вполне, причемъ форма и прозрачность пластинокъ неизмѣняются. Ацетатъ прекрасный изоляторъ и превосходитъ каучукъ и гутта-перчу. При  $150^\circ$  размягчается, но

не разлагается. Тетрабутиратъ целлюлозы сходенъ по свойствамъ съ ацетатомъ.

Настюковъ также приготовлялъ три-ацетиль-целлюзу (и три-ацетиль-оксицеллюзу) и опредѣлилъ молекулярный вѣсъ (по способу точки кипѣнія — растворитель нитробензолъ). На основаніи полученныхъ данныхъ онъ начертилъ кривыя для целлюлозы (и оксицеллюлозы). Для целлюлозы формула опредѣлилась въ  $C_6H_{10}O_5$ . Какъ выше упомянуто Настюковъ приходитъ къ заключенію, что целлюлозная молекула меньше таковой крахмала.

Dr. Carl Otto Weber ссылаясь на то, что въ большинствѣ случаевъ для доказательства кислаго характера шерсти указываютъ на окраску ея въ красный цвѣтъ розанилиновымъ основаніемъ, считаетъ настолько-же убѣдительнымъ слѣдующее демонстрированіе кислотнаго характера гидроксильныхъ группъ целлюлозы.

Онъ говоритъ (Färb. Ztg. 1899. № 1.) „Если тщательно обработать очищенный и высушенный хлопокъ растворомъ безцвѣтнаго родаминоваго основанія въ бензолѣ, то волокно тотчасъ-же довольно явственно окрашивается. Полученная окраска выказываетъ умѣренную стойкость при промываніи. Если же вмѣсто хлопка примѣнить безструктурную целлюлозу, полученную разложеніемъ сульфокarbonата сѣрнистой кислотой, то, при обработываніи тѣмъ-же растворомъ родамина, окрашиваніе гораздо интензивнѣе. Для удаленія избытка приставшей краски слѣдуетъ промыть въ бензолѣ и ацетонѣ. Оставшаяся краска отличается великолѣпнымъ цвѣтомъ и постоянствомъ въ мытьѣ. Причина болѣе сильнаго сродства безструктурной целлюлозы заключается, очевидно, въ гидроксильныхъ группахъ, образовавшихся во время ея приготовленія вслѣдствіе расщепленія.

Если такое отношеніе целлюлозы къ родаминовому основанію дѣйствительно зависитъ отъ ея кислаго характера, то при эстерификаціи должны, говоритъ С. О. Weber, получиться нейтральные продукты. Наивысшій извѣстный эстеръ целлюлозы, составъ котораго, повидимому, представ-



ляетъ собою высшую степень эстерификаціи целлюлозной молекулы — тетраацетатъ целлюлозы (по отношенію къ целлюлозѣ  $C_6$ , т. е.  $C_6H_6O(OC_2H_5O)_4$ ). И дѣйствительно, это тѣло совершенно не окрашивалось при обработкѣ бензойнымъ растворомъ родаминоваго основанія ни на холоду, ни при нагрѣваніи. Кислотный характеръ гидроокиси целлюлозы такимъ образомъ, какъ полагаетъ С. О. Weber, несомнѣнно доказанъ.

Далѣе онъ говоритъ, что это доказательство кислотности можно подкрѣпить наблюденіемъ надъ отношеніемъ парціально гидролизированнаго тетра-ацетата целлюлозы. При обработываніи этого тетра-ацетата азотной кислотой ацетильная группа отщепляется и регенерируется гидроксильная группа целлюлозы, т. е., другими словами, образуется три-ацетатъ целлюлозы. Если теперь обработать тщательно очищенный три-ацетатъ растворомъ родаминоваго основанія, то тотчасъ-же наступаетъ интензивное окрашиваніе, причемъ этотъ окрашенный продуктъ весьма постояненъ по отношенію къ спирту и при промываніи.

Этимъ опытамъ Инженеръ-технологъ С. В. Солодовниковъ противопоставляетъ свои опыты со спиртами (Бюллетеніи Полит. Общ., состоящ. при Императорскомъ Тех. Училищѣ 1900 г. стр. 37), благодаря которымъ онъ склоняется къ мнѣнію тѣхъ, которые признають за гидроксилами целлюлозы спиртовый характеръ.

Онъ говоритъ: „Растворивъ родаминовое основаніе въ бензинѣ и помѣстивъ въ такой растворъ хлопчатобумажное волокно, получаемъ яркое окрашиваніе. Но, если мы бензиновый растворъ основанія обрабатываемъ глицериномъ, патокой или положимъ въ него маннитъ, то эти вещества окрашиваются. Сливъ отстоявшійся верхній слой жидкости и помѣстивъ въ него хлопокъ, окрашиванія не получаемъ. Слѣдовательно, родаминовое основаніе извлечено глицериномъ, маннитомъ и патокой. И оно не только извлечено этими веществами, но и вступило въ соединеніе съ ними, такъ какъ хлопокъ, помѣщенный и въ нихъ, не окрашивается.

Даже винный спирт и тотъ дѣйствуетъ также, хотя въ болѣе слабой степени. Но въ названныхъ реактивахъ нѣтъ гидроксильныхъ кислотнаго характера, а присутствуютъ спиртовые, между тѣмъ они дѣйствуютъ подобно хлопку, а потому по аналогіи можно заключить, что и въ хлопкѣ содержатся гидроксилы спиртоваго характера, а не кислотнаго, какъ это указываетъ Веберъ.“

И такъ кислотность гидроксильныхъ группъ (если они существуютъ) остается подъ сомнѣніемъ.

Если принимать во вниманіе опыты С. О. Webera и С. Солодовникова, то на основаніи ихъ можно, пожалуй, склониться скорѣе въ сторону взглядовъ Витта, по которымъ крашеніе представляетъ собою частный случай растворенія. Въ данномъ случаѣ, слѣдовательно, безцвѣтное родаминовое основаніе растворилось въ волокнѣ, которое отчасти образовало съ нимъ нѣчто въ родѣ кристаллизаціонной воды съ металлическими солями, почему измѣнился и цвѣтъ, какъ (для примѣра) мѣдный купоросъ ( $\text{CuSO}_4$  прокаленный) бѣлаго цвѣта становится синимъ при раствореніи въ водѣ, присоединяя кристаллизаціонную воду ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Хлопокъ не въ состояніи извлечь родamina изъ спиртоваго раствора, потому что этотъ пигментъ лучше растворяется въ спиртахъ, чѣмъ въ хлопкѣ. Во всякомъ случаѣ явленіе это еще мало изслѣдовано, и поэтому возможны только предположенія.

Чистая целлюлоза почти неразложима и загниваетъ только въ присутствіи азотистыхъ тѣлъ. При нагрѣваніи до  $150^\circ\text{C}$  она бурѣетъ, а выше  $240^\circ$  наступаетъ разложеніе съ выдѣленіемъ воды, углекислоты, метана, этана, метиловаго спирта, уксусной кислоты, брэнцкатеина и пр. Целлюлоза представляетъ собою гигроскопическое вещество, нерастворимое въ водѣ, неизмѣняемое при кипяченіи. При  $200^\circ\text{C}$  она растворяется въ водѣ, но при этомъ распадается.

Целлюлоза можетъ фигурировать при процессахъ крашенія въ четырехъ видахъ: 1) неизмѣненной целлюлозы, 2) гидратизированной целлюлозы, т. е., гидроцеллюлозы и гемцеллюлозы. Они не возстановляютъ раствора Феллинга,

но при образованіи дальнѣйшихъ продуктовъ дѣйствія кислотъ получаются возстановляющія вещества, 3) целлулозы съ кислой (какъ предполагають карбоксильной) группой. Сюда принадлежатъ и пектиновыя вещества, 4) целлулозы съ возстановляющими свойствами (по предположенію, обладающія карбоксильными, альдегидными и кетонowymi группами). Это оксиделлулозы. Они присутствуютъ рядомъ съ неизмѣнлившейся целлулозой во всѣхъ обыкновенныхъ оксиделлулозахъ.

Разведенныя минеральныя кислоты не дѣйствуютъ на целлулозу, концентрированныя растворяють даже при обыкновенной температурѣ, причемъ целлулоза разлагается. Умѣренно концентрированныя кислоты или кислыя соли превращають ее въ гидроцеллулозу (напр.  $H_2SO_4$  45°Вé), по химическому составу сходную съ глюкозой (подробно изучена Aimé Girard'омъ). Измѣненіе это называется гидратационнымъ явленіемъ  $mC_6H_{10}O_5 + nH_2O$ . Такимъ образомъ гидроцеллулозой можно назвать продуктъ гидратации целлулозы, получающійся при воздѣйствіи  $H_2SO_4$  или  $HCl$  извѣстной концентраціи. (Сходныя вещества встрѣчаются въ природѣ и называются гемиделлулозами). Продуктъ этотъ представляетъ собою аморфное, разсыпчатое вещество, окрашивающееся растворомъ іода въ синій цвѣтъ (въ то время какъ целлулоза не окрашивается). При кипяченіи съ известью и водою гидроцеллулоза превращается въ изосахариновую кислоту и аморфную кальціевую соль. Гидроцеллулоза не возстановляетъ ни амміачнаго раствора азотнокислаго серебра ни раствора Феллинга; она обладаетъ свойствами прямо закрѣплять основные пигменты, каковымъ обстоятельствомъ старались воспользоваться въ практикѣ крашенія.

При дѣйствіи соляной кислотой и бертолетовой солью на целлулозу получается оксиделлулоза, о которой будетъ сказано ниже, но при нѣкоторыхъ условіяхъ образуется гидроцеллулоза; именно, слѣдуетъ положить целлулозу на 24 часа въ  $HCl$  21°Вé при температурѣ 65 — 70°, затѣмъ

прибавить крайне незначительныя количества (недостаточныя для образованія оксигеллулозы) бертолетовой соли. Хотя соляная кислота и сама по себѣ образуетъ гидроцеллулозу, но при этомъ способѣ дѣло идетъ быстрѣе. Полученная по этому послѣднему способу гидроцеллулоза представляетъ собою бѣлый (на ощупь какъ песокъ) порошокъ, который (въ повышенной степени) отличается постоянствомъ по отношенію къ кислотамъ и щелочамъ (Pat. № 123122 Klasse 120 — Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer in Hamburg). Въ противоположность гидроцеллулозѣ, полученной по способу Vignon'a, — приготовленная по этому способу не обладаетъ альдегиднымъ характеромъ, такъ какъ не возстановляетъ ни амміачнаго раствора азотнокислаго серебра ни раствора Феллинга, кромѣ того, не растворяется въ щелочахъ. Это въ то-же время служитъ доказательствомъ, что рядомъ не образуется оксигеллулозы. Свойства, однако, отличаются отъ гидроцеллулозы, полученной другимъ какимъ либо путемъ.

Органическія кислоты, напр., шавелевая —, винная —, лимонная —, дѣйствуютъ при высокой температурѣ подобно минеральнымъ. Уксусная же кислота совершенно не дѣйствуетъ на целлулозу.

При кипяченіи целлулозы съ 60% азотной кислотой она переходитъ въ оксигеллулозу. Это же тѣло (впервые открытое Witz'омъ во время отбѣлки) получается при обработкѣ целлулозы бромомъ, хлоромъ, хлорной известью, бертолетовой солью вмѣстѣ съ соляной кислотой, перекисью марганца, марганцовокислымъ калиемъ, перекисью водорода и т. п. Въ большихъ количествахъ получается при дѣйствіи азотной кислоты на дерево, дѣйствіемъ брома и углекислострой соли на хлопокъ и т. п.

Витцъ показалъ, что оксигеллулоза обладаетъ сродствомъ къ металлическимъ окисламъ; она разлагаетъ металлическія соли въ ихъ водныхъ растворахъ и закрѣпляетъ окислы металловъ. Онъ утверждаетъ, что этимъ свойствомъ можно пользоваться для опредѣленія самыхъ незначительныхъ

количество металла ванадія. Для опредѣленія присутствія окислѣтчатки можно, кромѣ того, воспользоваться ея средствомъ къ щелочнымъ пигментамъ. При сравненіи относительныхъ способностей целлюлозы и оксигеллюлозы къ восприниманію основныхъ красокъ—найдено, что абсорпція на 1 gr. — :

	Сафранинъ.	Метиленовая синь.
целлюлозы . . . . .	0,000 gr.	0,002 gr.
оксигеллюлозы . . . . .	0,007 „	0,006 „

Оксигеллюлоза, обработанная воднымъ растворомъ ѣдкаго калия даетъ золотисто-желтый растворъ, который восстанавливаетъ растворъ Феллинга; обработанная-же при нагреваніи растворомъ ѣдкаго калия до насыщенія уже не восстанавливаетъ раствора Феллинга.

Оксигеллюлоза даетъ съ фуксиномъ, обезцвѣченнымъ сѣрнистымъ газомъ (реактивъ Schiff'a), соединеніе, окрашенное въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ. Если въ пробирку налить нѣсколько Centigramm'овъ какого либо фенола, затѣмъ прибавить 1 или 2 с/см. жидкости, содержащей оксигеллюлозу въ растворѣ (или суспендированную), кромѣ того, осторожно 1 с/см. химич. чистой сѣрной кислоты, то замѣтимъ, что феноль даетъ золотисто-желтый цвѣтъ,  $\alpha$ -нафтолъ—фіолетовый—,  $\beta$ -нафтолъ—бурый—, ментолъ и цимолъ, смотря по температурѣ, — красные цвѣта различныхъ оттѣнковъ, дубильная кислота зеленый—, морфинъ и кодеинъ—красивыя фіолетовыя цвѣта.

По даннымъ Dr. Hundschagen'a и Philip'a оксигеллюлоза опредѣляется лучше всего растворомъ Феллинга. При обработкѣ 15 минутъ 10<sup>0</sup>/о растворомъ Феллинга при нагреваніи—оксигеллюлоза окрашивается въ красный цвѣтъ.

Съ фениль—гидрациномъ оксигеллюлоза соединяется (Vignon показали, что и хлопокъ поглощаетъ фениль—гидрацинь).

Vignon приготовилъ оксигеллюлозы въ кислыхъ, щелочныхъ и хромовокислыхъ баркахъ изъ хлопка. Уже на

холоду эти оксицеллулозы закрѣпляютъ еще неустановленныя количества фениль-гидрацина; но если работать въ укуснокислой баркѣ, то фениль-гидрацинъ соединяется съ оксицеллулозой безъ всякихъ затрудненій и въ тѣмъ большемъ количествѣ, чѣмъ больше окислена была целлулоза. Образование соединенія съ фурфуролемъ осуществляется такимъ-же образомъ, какъ и таковое съ фениль-гидрациномъ.

Образование озаоновъ изъ оксицеллулозъ подтверждаетъ до нѣкоторой степени гипотезу, которую составилъ Vignon для молекулы оксицеллулозы.

Въ статьѣ объ оксицеллулозѣ E. Nölting'a (Farbenindustrie 1888 — 1889 стр. 446) говорится, что существуетъ два вида оксицеллулозъ: одна, приготовленная Witzомъ, получается при воздѣйствіи на целлулозу (хлопокъ), такъ сказать, всѣми окисляющими веществами: хлоромъ, хромовой кислотой, разбавленной азотной кислотой и т. д.,— другая, описанная Gross'омъ и Bevan'омъ, получается обработкой хлопка на водянной банѣ 50°/о азотной кислотой (при послѣдующемъ промываніи, раствореніи въ щелочи и вторичномъ осажденіи кислотой, растворомъ соли или спиртомъ). При первой—средство къ основнымъ краскамъ значительно повышено, — къ кислымъ и прямымъ аюокраскамъ значительно понижено, — при второй не замѣчается никакого средства къ основнымъ краскамъ. При воздѣйствіи даже разбавленными щелочами при высокой температурѣ и въ присутствіи воздуха образуется оксицеллулоза, которая притягиваетъ основные пигменты.

G. Bumcke и R. Wolfenstein говорятъ (Färb. Zeit. 1899 г. стр. 370), что не существуетъ оксицеллулозы, которая-бы образовалась изъ целлулозы при восприниманіи исключительно одного только кислорода, но всегда при обработываніи целлулозы окисляющими веществами наступаетъ одновременно и гидролизъ. При воздѣйствіи перекисью водорода (по формулѣ  $H_2O_2 = H_2O + O$ ) — вода дѣйствуетъ въ statu nascendi. Констатировано образование

производнаго целлулозы со свойствами альдегида, названнаго ими гидраль - целлулозой. Это тѣло молекулярной формулы  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$  возстановляетъ растворъ Феллинга, амміачный растворъ серебра, окрашиваетъ краснымъ — безцвѣтную сѣрнисто-фуксиновую кислоту и образуетъ гидрационъ. При воздѣйствіи ѣдкимъ натромъ гидраль-целлулоза переходитъ съ одной стороны въ спиртъ (целлулозу), — съ другой стороны въ кислоту (ацидъ-целлулозу). Ацидъ-целлулоза, образуемая непосредственно изъ целлулозы при посредствѣ ѣдкаго натра или реактива Швейцера, не возстановляетъ, не образуетъ гидрациона, растворяется въ ѣдкомъ натрѣ, но не въ амміакѣ, и растворяется въ концентрированной соляной кислотѣ, но при нагрѣваніи съ послѣдней гидролизуется.

Интересными являются также работы А. Настюкова (Berichte der Deutschen Chem. Geselsch. 33, 2237 до 2243). Для полученія оксигеллулозы онъ обрабатывалъ целлулозу при различныхъ условіяхъ растворами хлорной извести 4 — 12% и калиумъ — перманганата 1%. Полученныя оксигеллулозы анализировались; точно также и ихъ фениль-гидрациновыя соединенія. Послѣ окисленія хлорной известью эмпирической составъ оказался таковымъ, что на каждыя 4 или 6 группъ  $C_6H_{10}O_5$  приходилось на одинъ атомъ кислорода больше, чѣмъ въ самой целлулозѣ; при окисленіи марганцовокислымъ калиемъ — на каждыя 4 или 6 группъ  $C_6H_{10}O_5$  — на 2 атома кислорода больше, чѣмъ въ целлулозѣ. Содержаніе азота гидрационовъ приблизительно совпадало съ таковымъ по вычисленію. Авторъ предполагаетъ, что изъ 4 или 6 воспринятыхъ атомовъ кислорода (смотря потому: принимаемъ ли мы формулу  $4C_{24}H_{60}O_{31}$  (въ первомъ случаѣ) или  $6C_{24}H_{40}O_{21}$  (во второмъ случаѣ) только 1 атомъ соединяется съ фенилгидрациномъ въ гидрационъ. — При нагрѣваніи оксигеллулозы, полученной съ помощію марганцовистокислаго калия, съ 5% спиртовымъ растворомъ ѣдкаго натра на обратномъ холодильникѣ онъ получилъ 70% бѣлаго порошка, который уже не возстановлялъ и

не образоваль гидрациона. Полученные продукты авторъ разсматриваетъ какъ химическое соединеніе или смѣсь двухъ окискислотъ одного и того-же эмпирическаго состава; одна изъ нихъ сравнительно легко разрушается щелочами, обладаетъ возстановляющими свойствами и способностью образовать гидрационъ, — другая не такъ легко поддается дѣйствию натронной щелочи, не возстановляетъ, не образуетъ гидрациона и притягиваетъ какъ основные пигменты, такъ и окислы металловъ.

А. Настюковъ приготовилъ подобнымъ-же образомъ оксигеллулозу изъ шведской фильтровальной бумаги *Schleicher's* и *Schüll's*, нагрѣвая ее съ 5% сѣрной кислотой и, послѣ промыванія водой, съ 10% растворомъ соды. (*Berichte der Deutsch. Chem. Ges.* 34, 719 до 723). Послѣ промыванія продукты легко и быстро растворялись въ кипящей водѣ. Растворы оставляли послѣ выпариванія красивыя, блестящія и прозрачныя пленки. Изъ этихъ водныхъ растворовъ можно осадить оксигеллулозы посредствомъ солей, кислотъ, спирта и т. д. Въ сухомъ или растворенномъ видѣ эти тѣла возстановляли растворъ Феллинга, при кипяченіи со спиртовымъ растворомъ фенилгидрацина образовывали гидрационы желтаго цвѣта. Если осадить оксигеллулозу изъ описаннаго раствора кислотой, то она при высушиваніи становится нерастворимой, но при нагрѣваніи съ растворомъ соды снова переходитъ въ растворъ. Растворимые оксигеллулозы поэтому — ничто иное, какъ натронныя соли кислоты, хотя сначала и растворимой въ водѣ, но которая затѣмъ при высушиваніи переходитъ въ нерастворимый ангидридъ или лактонъ; поэтому оксигеллулозы принадлежатъ, по всей вѣроятности, къ альдегиднымъ или кетоннымъ кислотамъ.

По изслѣдованіямъ *O. V. Faber's* и *B. Tollens's* оксигеллулозы, образовавшіяся при окисленіи целлулозы, обладаютъ, смотря по способу приготовленія, различными свойствами и содержатъ рядомъ съ целлулозой такое вещество, которое имѣетъ однимъ кислородомъ больше, чѣмъ целлу-



лоза; это вещество O. V. Faber и B. Tollens называютъ „Celloxin“ (Färb. Ztg. 1899 г. стр. 370) формулы  $C_6H_8O_6$  (т. е. глюкуроновокислаго лактона). При кипяченіи оксигеллулозы съ водою и известью целлоксинъ растворяется, образуя изосахариновую кислоту и ди-окси-масляную кислоту, въ то время какъ целлулоза остается нерастворимой. Всѣ оксигеллулозы даютъ при нагрѣваніи съ разбавленными растворами ѣдкаго натра возстановляющую жидкость золотисто-желтаго цвѣта. Какъ побочные продукты были изолированы: сахарная кислота и кислоты съ 4 и 5 атомами углерода.

Въ видѣ доподненія къ этимъ работамъ И. И. Мууровъ, I. Sack и B. Tollens изслѣдовали оксигеллулозу, приготовленную изъ хлопка помощію хлорноватистоокислаго калия и соляной кислоты, и ея отношенія при кипяченіи съ известью и водою. Они нашли, что и эта оксигеллулоза, какъ и прежде изслѣдованные продукты, распадается на целлулозу, изосахариновую кислоту и ди-окси-масляную кислоту. Какъ гидроцеллулозы, такъ и сырыя оксигеллулозы содержатъ целлулозу. Tollens принимаетъ, что целлулоза связана, по всей вѣроятности, эфиробразно, т. е., посредствомъ кислорода, съ настоящими продуктами окисленія и мѣшаетъ послѣднимъ растворяться. (Färb. Ztg. 1901 г. стр. 214). Собственно продуктъ окисленія, который Tollens назвалъ целлоксиномъ имѣетъ формулу  $C_6H_8O_6$  или менѣе вѣроятно  $C_6H_{10}O_6$ . Ближайше приведеннымъ предположеніемъ весьма легко объясняется разложеніе щелочами различныхъ оксигеллулозъ, съ образованіемъ целлулозы, т. е.: — мы имѣемъ дѣло съ разложеніемъ эфиробразнаго соединенія. Точно также легко объяснимо почему соединеніе целлулозы съ целлоксиномъ разлагается известью въ целлулозу и (изъ целлоксина) въ изосахариновую кислоту и ди-оксималяную кислоту.

Свойства оксигеллулозы, напр., растворимость въ щелочахъ, указываютъ на кислую природу ея, и, кажется самое простое предположить существованіе карбоксильной

группы ( $\leftarrow\leftarrow\text{COOH}$ ), какъ это дѣлають иные изслѣдователи, напр., Vignon и Настюковъ. Возстановляющіе свойства оксицеллулозъ (но не гидроцеллулозъ), напр., раствора Феллинга, равно какъ способность образовывать съ фениль-гидрацинами озаконы, однако, указываютъ скорѣе на присутствіе въ нихъ альдегидныхъ (COH) и кетонowychъ группъ. Взгляды Tollens'a, слѣдовательно, довольно сходны съ таковыми Мастюкова.

Tollens предполагаетъ, кромѣ того, что карбоксильная группа, быть можетъ, образовалась не только вслѣдствіе одного окисленія, но еще и отъ воздѣйствія щелочей на альдегидную группу, и что гидральцеллулоза, приготовленная Bumcke и Wolfenstein'омъ, также должна быть причислена къ оксицеллулозамъ.

По опытамъ Vignon'a (Comptes rendus de l'Academie des sciences 131, 558 до 590) оказалось, что при окисленіи целлулозы изъ хлопка, пеньки, льна и рами получаются одни и тѣ-же продукты окисленія, именно, -- оксицеллулозы. Разница между числовыми данными сравнительно незначительна и можетъ быть объяснена либо своеобразными условіями физическаго состоянія каждаго изъ названныхъ волоконъ, либо конденсаціей молекулы  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , которая не одинакова для разсмотрѣнныхъ волокнистыхъ веществъ.

Vignon и Gerin приготовили посредствомъ нагрѣванія целлулозы и оксицеллулозы съ ледянымъ уксусомъ и хлористымъ цинкомъ ацетильные дериваты, которыхъ анализы указывали на то, что образовались тетраацетильные продукты. Ацетильное производное возстановляло растворъ Феллинга, можно сказать, только повидимому, между тѣмъ какъ таковое оксицеллулозы — фактически.

Если воздѣйствовать на целлулозу холодной смѣсью концентрированныхъ азотной и сѣрной кислотъ, то получается рядъ нитросоединеній, именно, смотря по обстоятельствомъ ди—, три—, тетра— нитраты гидроцеллулозы. (Такъ какъ азотная кислота также превращаетъ при извѣстныхъ условіяхъ целлулозу въ гидроцеллулозу, то всѣ

нитроцеллюлозы представляют собою нитро-гидроцеллюлозы). Физическая структура при этомъ остается неизмѣнной, но вѣсъ увеличивается на 50<sup>0</sup>/о. Химическій составъ и свойства этого продукта совершенно отличаются отъ таковыхъ целлюлозы, такъ какъ нѣкоторые или всѣ гидроксильноводородные атомы целлюлозы замѣщаются радикалами азотной кислоты. Воспринятая нитрогруппы можно опять удалить. Существуетъ предположеніе, что нитроцеллюлоза представляетъ эстеръ азотной кислоты, а не нитросоединеніе; это видно изъ того, что она при дѣйствіи щелочами распадается на целлюлозу и щелочной нитратъ, т. е., обмыливается. Отъ дѣйствія сѣрныхъ щелочей и феррохлорида целлюлоза возстановляется, причемъ азотъ выдѣляется или въ видѣ амміака или въ видѣ окиса азота,—все это продукты возстановленія азотной кислоты. Посредствомъ желѣзнаго купороса въ конц. соляной кислотѣ отдѣляется только NO, т. е., возстановленіе менѣе энергично (амміакъ не выдѣляется).

Соединеніе съ наибольшимъ содержаніемъ нитрогруппъ извѣстно подъ названіемъ пироксилина или гремучаго хлопка. Формула  $C_6H_7(NO_2)_3O_5 = C_6H_7O_2(NO_3)_3 = C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{12}$ . — тѣло это нерастворимо въ спиртѣ и эфирѣ. Это то самое соединеніе, которое получается дѣйствіемъ совершенно концентрированныхъ кислотъ; оно въ высшей степени взрывчато. Не столь высоко нитрированный продуктъ, получаемый долгимъ воздѣйствіемъ умѣренно концентрированныхъ кислотъ, извѣстенъ подъ названіемъ растворимаго пироксилина или коллодіума-формулы  $C_6H_8O_3(NO_3)_2$  или  $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ . Эти нитропродукты обладаютъ повышеннымъ сродствомъ къ красильнымъ пигментамъ, что уже давно было замѣчено Kühlman'омъ. Эти-же нитропродукты служатъ для полученія искусственнаго шелка, названнаго въ честь изобрѣтателя шелкомъ-Chardonnet.

Если растворить октонитроцеллюлозу въ спиртѣ-эфирѣ, продавить этотъ растворъ черезъ капилляры въ воду, то получимъ затвердѣвшую нить нитроцеллюлозы. Чтобы

уничтожить взрывчатость обрабатывают, по большей части, теплым сѣрнистым аммоніемъ, причемъ удаляется большая часть азота (75%), послѣ этого промываютъ водою, слабой азотной кислотой и, чтобы уничтожить воспламеняемость, пропитываютъ фосфорнокислымъ аммоніемъ. По химическому составу такой продуктъ представляетъ собою, по всей вѣроятности, родъ окси-целлюлозы. Искусственный шелкъ окрашивается довольно хорошо, но не переноситъ теплыхъ барокъ, уступаетъ въ крѣпости и эластичности природному шелку.

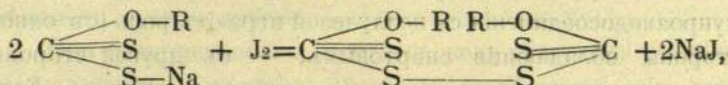
Ѣдкія щелочи въ разбавленномъ видѣ при доступѣ воздуха превращаютъ (слабѣе чѣмъ минеральныя кислоты) целлюлозу въ гидроцеллюлозу; безъ доступа воздуха измѣненія почти не происходитъ. Концентрированныя щелочи измѣняютъ химически целлюлозу, благодаря чему она пріобрѣтаетъ большее сродство къ пигментамъ, что также объясняется образованіемъ гидроцеллюлозы. Dr. E. Thiele говоритъ, что образовавшаяся при этой операциіи натронная целлюлоза имѣетъ на одну целлюлозу-молекулу  $C_6H_{12}O_5$  одну молекулу ѣдкаго натра, т. е., что ея формула  $= C_{12}H_{22}O_{12} \cdot 2NaOH$ . Это же соединеніе называется щелочной целлюлозой. Если будемъ промывать ее водою, то она, вслѣдствіе диссоціирующаго дѣйствія воды, расщепляется, отдавая всю щелочь водѣ и превращаясь въ гидратъ целлюлозы  $C_{12}H_{22}O_6 \cdot H_2O$ . (или гидратную клѣтчатку). Концентрированный водный амміакъ превращаетъ натронную целлюлозу въ целлюлозный гидратъ, который отличается отъ извѣстнаго гидрата целлюлозы въ особенности тѣмъ, что послѣдній, подобно натронной целлюлозѣ, эластиченъ. (Färb. Ztg. 1901 г. стр. 289). По изслѣдованіямъ Vignon'a можно заключить, что холодныя концентрированныя щелочи гидратизируютъ целлюлозу и, по всей вѣроятности, деполимеризуютъ, не сообщая новыхъ химическихъ функций. Изслѣдованныя вещества отличаются отъ оксигцеллюлозы, такъ какъ, не обладаютъ возстановляющими свойствами. Слѣдуетъ замѣтить, что оксигцеллюлоза не можетъ суще-

ствовать при соприкосновенія съ концентрированными щелочами. Дознано, что она разлагается на целлюлозу и растворимую кислоту.

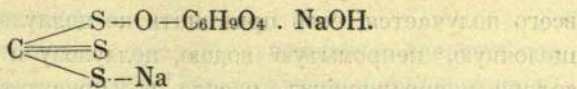
Cross, Bevan и Beadle приготовили изъ натронной целлюлозы обработкой ея сѣрнистымъ углеродомъ т. н. вискозу, т. е., ксантогенатъ целлюлозы. Вискоза растворима въ водѣ, но отъ теплоты разлагается, выдѣляя гидратъ целлюлозы. Послѣдній обладаетъ большей способностью реагировать съ извѣстными тѣлами, чѣмъ обыкновенная целлюлоза. (Такъ напр., три-ацетильное соединеніе при помощи уксуснокислаго ангидрида получается глаже и скорѣе). По С. F. Cross'у и E. J. Bevan'у растворъ ксантогената целлюлозы можно обрабатывать излишкомъ уксусной кислоты не опасаясь отдѣленія щелочи отъ ея соединенія вмѣстѣ съ C.S.S— группой производной целлюлозы. Щелочь можно поэтому опредѣлить объемнымъ путемъ, применяя небольшой избытокъ нормальной уксусной кислоты и выдѣляя производное целлюлозы прибавкой насыщеннаго раствора поваренной соли. Осадокъ нужно отфильтровать, и избытокъ уксусной кислоты опредѣляютъ въ фильтратѣ титрованіемъ. Въ другой части пробы общее количество щелочей опредѣляется прибавкой незначительнаго излишка нормальной сѣрной кислоты, кипяченіемъ (чтобы обезпечить полное разложеніе и дегидратизировать целлюлозу) и обратнымъ титрованіемъ охлажденной жидкости. Разница между обоими опредѣленіями будетъ представлять собою то количество щелочи, которое соединено съ целлюлозо-кислотой. При точныхъ измѣреніяхъ количество щелочи можетъ быть проконтролировано прямымъ опредѣленіемъ осажденнаго ксантогената. Въ этомъ случаѣ промываютъ осадокъ солевымъ растворомъ или разбавленнымъ спиртомъ, пока промывная вода не станутъ нейтральными, затѣмъ размѣшиваютъ осадокъ въ водѣ и разлагаютъ его (какъ описано) нормальной сѣрной кислотой. (Färb. Ztg. 1901 г. стр. 215). Какъ растворимые въ водѣ, такъ и нерастворимые ксантогенаты разлагаются тотчасъ-же сильными кислотами.

Средній растворъ вискозы даетъ, по опытамъ  $\Theta$ . Огурцова, съ солями тяжелыхъ металловъ цвѣтныя осадки. Напр., соли желѣза — темнокрасный; — свинца — оранжево-красный; — серебра — вишневокрасный; — никкеля — красновато-желтый; — ртути — желтый; — мѣди — бурый и т. д.

Для опредѣленія конституціи ксантогенатовъ имѣетъ значеніе и то обстоятельство, что щелочныя ксантогенаты разлагаются съ іодомъ по слѣдующей реакціи



причемъ образуется ди-оксисульфокарбонатъ. Іодъ дѣйствуетъ, слѣдовательно, въ томъ-же молекулярномъ отношеніи, какъ кислоты (при чистыхъ целлюлозныхъ ксантогенатахъ); поэтому числа, найденныя при титрованіи нормальнымъ іодомъ и нормальными кислотами тождественны. Для опредѣленія общаго количества сѣры окисляютъ излишкомъ щелочнаго гипохлорита. При образованіи натронной соли ксантогеновой кислоты целлюлозы участвуютъ двѣ гидроксильныхъ группы, какъ это предначертали съ самаго начала Cross и Bevan. Чтобы целлюлоза могла образовать вполне растворимый продуктъ требуется образованіе щелочной кѣтчатки  $2\text{NaOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , эта послѣдняя при растираніи съ сѣрнистымъ углеродомъ даетъ ксантогенатъ формулы



Если обработать целлюлозу впродолженіи 4-хъ часовъ хлористымъ кальціемъ насыщенномъ амміакомъ (4 частями) при  $100-200^\circ\text{C}$ , или нагрѣть ее съ амміачнымъ газомъ въ нажимныхъ стеклянкахъ или запаянныхъ трубкахъ, то такая, такъ сказать, амидированная целлюлоза обладаетъ сродствомъ къ кислымъ пигментамъ (патентъ L. Vignon и L. Cassella).

Въ амміачномъ растворѣ мѣди целлюлоза разбухаетъ и равномерно распредѣляется по жидкости производя вле-

чатлѣніе раствора, но отъ кислотъ осаждается хлопьями. До сихъ поръ еще ничего неизвѣстно относительно того:— что происходитъ при раствореніи целлюлозы въ амміачной окиси мѣди. Cross и Bevan выразили тотъ взглядъ, что целлюлоза, при раствореніи въ этомъ реактивѣ Швейцера, должна претерпѣвать химическое измѣненіе; именно, при этомъ происходитъ своего рода перенесеніе кислорода, вродѣ перенесенія кислорода солями мѣди при черномъ анилинѣ. По всей вѣроятности при взаимодействіи мало устойчиваго купроамидосоединенія съ целлюлозой играютъ роль (съ одной стороны обладающія спиртовымъ, — съ другой стороны слабо кислымъ характеромъ) гидроксильныя группы. Если разбавить прозрачную синюю целлюлозную слизь большимъ количествомъ воды и оставить стоять долгое время (прибл. 8—10 дней) въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ, то вся целлюлоза очутится въ осадкѣ, и въ синей жидкости поверхъ этого осадка не останется ни слѣда ея; по крайней мѣрѣ даже излишекъ соляной кислоты не давалъ при опытѣ никакого осадка, и растворъ оставался прозрачнымъ. Этотъ фактъ убѣждаетъ достаточно, что целлюлоза вообще не растворяется въ амміачной окиси мѣди, но только подъ ея вліяніемъ разбухаетъ, и что этотъ кажущійся растворъ целлюлозы сходенъ съ фильтрованнымъ въ горячемъ видѣ т. н. растворомъ крахмала (который въ сущности тоже не настоящій растворъ). По Dr. G. Krause растворъ лучше всего получается, если примѣнять не целлюлозу, но чистую щелочную, непромытую воду, целлюлозу и обработать ее солями купроаммоніумъ оксида въ присутствіи свободнаго амміака.

Переходя теперь къ хлопку вспомнимъ, что волокно имѣетъ кожуру, которая не состоитъ изъ чистой целлюлозы. Если смочить хлопокъ подъ микроскопомъ амміачнымъ растворомъ гидроокиси мѣди, то видно какъ волокно разбухаетъ, кожаца рвется, мѣстами перетягиваетъ волокно и виднѣтся въ видѣ поясковъ и обрывковъ; въ заключеніе волокно расплывается въ жидкости, но отъ прибавки кислотъ

выдѣляется целлюлоза (измѣненная) въ видѣ желатинообразной массы, синѣющей отъ одной капли раствора іода; кожица же окрашивается въ желтый цвѣтъ. Если сдвинуть въ началѣ опыта немного въ сторону накрывающее стеклышко, то подѣ микроскопомъ видно, что пояски кожицы состоятъ изъ маленькихъ трубочекъ, которыя имѣютъ, какъ кажется, спиральную структуру. Нѣкоторые наблюдатели утверждаютъ, что верхняя кожица удаляется при процессахъ отбѣлки, другіе же отрицаютъ это. Мнѣ лично приходилось наблюдать и то и другое.

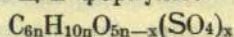
При обыкновенныхъ условіяхъ вода не имѣетъ вліянія. По А. Scheurer'у хлопокъ, будто-бы, ослабляется, если его нагревать нѣкоторое время при  $150^0$  съ водою, но это относится больше къ бѣленой ткани, чѣмъ къ небѣленой. Отъ дѣйствія разбавленныхъ кислотъ физическая структура волокна не измѣняется, но химическій составъ поврежденныхъ волоконъ, какъ будто, измѣняется, такъ какъ по анализу выходитъ, что они содержатъ больше кислорода и водорода, чѣмъ до того (см. целлюлозу). Сходное съ этимъ (но еще скорѣе) явленіе имѣетъ мѣсто, если нагревать хлопчато-бумажное волокно, пропитанное этими кислотами. Газообразная соляная кислота и азотиетокислые пары разрушаютъ волокно: оно распадается въ порошокъ. Анализъ порошка показалъ, что онъ имѣетъ одной молекулой воды больше, чѣмъ обыкновенная целлюлоза, т. е., образуется гидроцеллюлоза.

Дѣйствіе сильныхъ кислотъ существенно зависитъ отъ ихъ природы, концентраціи, температуры и продолжительности дѣйствія. Концентрированная сѣрная кислота превращаетъ хлопч. бум. волокно въ желатинообразную массу, изъ которой при сильномъ разбавленіи водою получаютъ вещество, сходное съ крахмаломъ, называемое амилодомъ  $C_6H_{10}O_5$ . Растворъ іода окрашиваетъ это соединеніе въ синій цвѣтъ. Если пропустить непроклеенную бумагу черезъ  $H_2SO_4$  уд. в. 1,7 и промыть сейчасъ же водою, то поверхность, какъ будто обтаиваетъ (по изслѣдованіямъ оказы-



вается, что получился амилоид); полученный продукт называется растительнымъ пергаментомъ. Сходной-же обработкой значительно увеличивается сродство хлопка къ основнымъ краскамъ даже тогда, когда сѣрная кислота имѣетъ удѣльный вѣсъ не болѣе чѣмъ 1,42, что происходитъ вслѣдствіе образованія оксидцеллулозы. Внѣшній видъ хлопка не измѣняется при этой концентраціи. При болѣе долгомъ воздѣйствіи конц. сѣрной кислотой хлопокъ растворяется превращаясь въ декстринь ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>2</sub>, а при разбавленіи водою и продолжительномъ кипяченіи — въ виноградный сахаръ  $C_6H_{12}O_6$ .

Предполагаютъ, что въ первоначальной стадіи развитія реакціи образуется сѣрнокислый эфиръ целлулозы, вслѣдъ затѣмъ происходитъ молекулярная дезагрегація. Въ концѣ концовъ получаютъ продукты, растворимые въ водѣ и разлагающіеся при кипяченіи на сѣрную кислоту и пр.; эти продукты представляютъ собою рядъ сульфатовъ аморфнаго вида — общей формулы:



При нагрѣваніи съ конц. азотной кислотой наступаетъ полное разложеніе и получаютъ рядомъ со щавелевой кислотой окисленную целлулозу, растворимую въ щелочахъ. Концентрированныя соляная и фосфорная кислоты дѣйствуютъ нѣсколько слабѣе сѣрной кислоты; именно, хотя конечный продуктъ воздѣйствія соляной кислоты на хлопокъ тотъ-же что и при сѣрной кислотѣ, но никогда не получается амилоида, какъ промежуточнаго продукта. Растворы винной —, лимонной — или щавелевой кислотъ не дѣйствуютъ разрушительно на хлопокъ, если его оставить въ самой жидкости; если же пропитать двухъ — процентнымъ растворомъ какой-либо изъ этихъ кислотъ, просушить и нагрѣть одинъ часъ на 100°, то волокно отъ этого немного ослабится; 4% растворъ при 80°C дѣйствуетъ уже сильно разрушающимъ образомъ, причемъ сильнѣе всѣхъ щавелевая кислота. Уксусная кислота не вліяетъ замѣтнымъ образомъ на хлопокъ.

Если хлопокъ кипятить съ растворомъ ѣдкаго натра, или соды, то получается темнубурая жидкость, изъ которой отъ кислотъ выпадаетъ объемистый свѣтло-бурый осадокъ; послѣдній состоитъ изъ пектиновыхъ веществъ, пигментнаго вещества, хлопкового воска, жирныхъ кислотъ, маргарино-вой кислоты ( $C_{17}H_{34}O_2$ ), одноосновной жирной кислоты высшаго ряда и альбуминовыхъ веществъ. Разбавленные растворы щелочей не вліяютъ при обыкновенной температурѣ на хлопокъ, но если его попеременно то погружать въ растворъ щелочи, то выставлять на воздухъ, то наблюдается образованіе оксипеллuloзы, а вмѣстѣ съ тѣмъ и сродство къ щелочнымъ пигментамъ. Если же обработать хлопокъ холоднымъ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго натра, то онъ претерпѣваетъ измѣненіе, называемое мерсеризаціей отъ имени ученаго Мерсера.

Дѣло въ томъ, что волокно при такой обработкѣ укорачивается въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже на 30%. Если разсматривать такое волокно подъ микроскопомъ, то увидимъ толстую палочку съ едва замѣтнымъ внутреннимъ каналцемъ; свернутая ленточка (какимъ представляется подъ микроскопомъ волосокъ неизмѣннаго хлопка) съ люменомъ мѣняетъ свою физическую (отчасти и химическую — см. целлюлозу) структуру. Если теперь растянуть такое волокно (въ видѣ, конечно, пряжи или ткани) до прежней длины, то вытянется внутреннее тѣло послѣдняго, а наружная кожура (cuticula) разорвется и затѣмъ отпадетъ. Въ концѣ концовъ получается блестящее, напоминающее шелкъ, волокно, обладающее повышеннымъ сродствомъ къ пигментамъ. Послѣ обработки щелочью, пряжу обыкновенно промываютъ слабой кислотой и затѣмъ водой. Видъ волокна остается навсегда блестящимъ и красивымъ.

Известковое молоко не дѣйствуетъ на хлопокъ даже при температурѣ кипѣнія, но это только до тѣхъ поръ пока онъ находится подъ уровнемъ жидкости. Сухой хлопокъ абсорбируетъ 115 объемовъ газообразнаго амміака. Растворы углекислыхъ солей калия, натрія, аммонія, сили-

ката натрія, буры и мыла въ общемъ не дѣйствуютъ на хлопокъ. Хлоръ, особенно при солнечномъ свѣтѣ, повреждаетъ хлопокъ. Растворы хлорноватистыхъ солей дѣйствуютъ болѣе или менѣе сильно смотря по степени концентрации, времени и температурѣ. Если смочить кусокъ хлопч. бум. ткани растворомъ хлорной извести при  $4^{\circ}\text{Вѣ}$ , выложить на воздухъ на одинъ часъ и промыть, то хлопокъ превращается въ оксигеллулозу, такъ какъ углекислота воздуха выдѣляетъ хлорноватистую кислоту, дѣйствующую окисляющимъ образомъ, благодаря чему ткань начинаетъ воспринимать основные пигменты подобно шерсти. Обработанная такимъ образомъ ткань разлагаетъ даже нормальныя соли глинозема, желѣза и другихъ металловъ, причемъ одновременно закрѣпляетъ металлическій окисель. При обыкновенныхъ условіяхъ растворъ нейтральныхъ солей не вліяетъ на хлопокъ.

Какъ растворы пигментовъ, такъ и нейтральныхъ солей могли бы, конечно, войти въ пустое пространство — lumen-волокна черезъ осмосъ, но при мытьѣ холодной водой удалились бы, совершенно. Это относится также и къ холоднымъ растворамъ кислыхъ солей; если же послѣднія примѣняются въ кипящихъ растворахъ, то ихъ дѣйствіе сходно съ таковымъ свободныхъ кислотъ, только въ слегка слабѣйшей степени. Если хлопокъ пропитать холоднымъ растворомъ квасцовъ или т. п., то, какъ сказано, его можно вымыть; но если хлопокъ пропитать солями земель или тяжелыхъ металловъ, высушить и нагрѣть или запарить, то соли разлагаются внутри волокна и осаждаются основныя соли, въ то время какъ освобождающаяся кислота въ большей или меньшей степени повреждаетъ волокно. Хлопокъ, или лучше сказать химическій составъ его, не играетъ тутъ никакой роли (при шерсти и шелкѣ — наоборотъ: ихъ химическій составъ играетъ большую роль), такъ какъ и безъ хлопка описанныя операціи разложить эти соли. Примѣненіе хлористаго алюминія, предложеннаго для карбонизаціи шерстяного тряпья, для запарныхъ красокъ и

при процессѣ протравленія, — основывается на подобномъ же разложеніи. Легче всего связываются дубильная кислота (слегка окисляется, и продуктъ окисленія нерастворимъ), нѣкоторыя окисленные жирныя кислоты и изъ основныхъ солей: окись алюминія, желѣза и хрома.

— Въ общемъ соли должны быть закрѣплены пропускомъ на барку съ коровьямъ пометомъ, фосфорнокислыми солями, содой, рвотнымъ камнемъ или разложены внутри волокна запариваніемъ. Сходно съ этимъ закрѣпляются и пигменты, которые прочно соединяются съ приставшей протравой, образуя соли (въ техникѣ — лаки). Вообще протравленіе и крашеніе хлопка въ большинствѣ случаевъ можетъ быть сведено къ образованію нерастворимыхъ соединений и осадковъ внутри и на поверхности волокна.

За исключеніемъ индиго (переводится сначала въ лейкосоединеніе), куркумина (изъ *Curcuma longa* и *viridiflora*), кармамина (изъ сафлора = лепестки отъ *Carthamus tinctorius*), Вixin'a (содержится въ орлеанѣ) и субстантивныхъ красокъ (бензидиновыхъ или солевыхъ) никакія краски не извлекаются хлопкомъ изъ раствора. Благодаря этому его нужно протравлять такими веществами, которыя давали-бы нерастворимыя соединенія съ пигментами. Только окисленное обработкой хлорной известью и т. п. хлопчатобумажное волокно, благодаря образованію оксигеллулозы и ея кислымъ свойствамъ, можетъ воспринять еще одну группу красокъ, именно, основныхъ.

Сходное съ хлопкомъ волокнистое вещество представляетъ собою **ленъ**. Подъ микроскопомъ льняное волокно представляется въ видѣ длинной, прямой и прозрачной трубочки, часто перечерченной удлинненными черточками. Стѣнки толсты, и внутреннее отверстіе сравнительно невелико. Оно состоитъ главнымъ образомъ изъ целлулозы, содержащей 15—30% постороннихъ веществъ, — главнымъ образомъ пектиновую кислоту. Высушенное на воздухѣ волокно содержитъ 5—7% воды, различныя количества целлулозы, пектиновыхъ веществъ, жира, воска и золы

(2—4%). Исслѣдованія Kolb'a показали, что клейкое вещество, которое связываетъ льняныя волокна, главнымъ образомъ состоитъ изъ пектозы. Во время мочки это вещество при броженіи превращается въ растворимый пектинъ, — съ другой стороны въ нерастворимую пектиновую кислоту. Изъ этихъ веществъ первое удаляется водой, — послѣднее остается въ волокнѣ и удаляется при отбѣлкѣ. Щелочи омыляютъ жирныя вещества, и нерастворимая пектиновая кислота превращается въ метапектиновую —, которая тотчасъ же соединяется со щелочью въ соединеніе, растворимое въ водѣ. При обработкѣ крѣпкой сѣрной кислотой и растворомъ іода толстая стѣнка клѣточки окрашивается синимъ, въ то время какъ инкрустирующія вещества, непосредственно облегающія волокно, окрашиваются желтымъ цвѣтомъ. Очищенное волокно состоитъ изъ почти чистой, совершенно неодеревенѣвшей целлюлозы, окрашивающейся, какъ и хлопокъ, послѣ обработки сѣрной кислотой и іодомъ синимъ, и сѣрнокислымъ анилиномъ не окрашивается въ желтый цвѣтъ. Къ реактивамъ ленъ относится подобно хлопку. Примѣси удаляются труднѣе. Къ хлорной извести чувствительнѣе. При обработкѣ амміачной окисью мѣди сильно набухаетъ, но не растворяется. Протравы и пигменты воспринимаетъ труднѣе, что, по всей вѣроятности, происходитъ благодаря присутствію пектиновыхъ веществъ и физической структурѣ.

*Джутовое волокно* подъ микроскопомъ отличается отъ другихъ растительныхъ волокнистыхъ веществъ тѣмъ, что внутренний каналъ широкъ, но мѣстами сильно суженъ и даже прерывается. При обработкѣ сѣрной кислотой и іодомъ — окрашивается въ бурый —, а сѣрнокислымъ анилиномъ въ желтый цвѣтъ, чѣмъ отличается отъ льна. По Cross'у и Vegeau джутовое волокно состоитъ не изъ целлюлозы, но изъ особаго деривата послѣдней или соединенія целлюлозы съ лигниномъ или сходнымъ тѣломъ; это тѣло называется бастозой. Можно принять, что джутъ состоитъ изъ целлюлозы, которой часть насквозь (черезъ

всю массу) превращена въ дубильно-видное вещество, такъ какъ оно отъ дѣйствія щелочей расщепляется въ нерастворимую целлюлозу и растворимыя вещества, которыя родственны дубильной кислотѣ.

Если оставить джутъ долгое время во влажномъ видѣ, то волокнистая субстанція его расщепляется на двѣ группы тѣлъ, именно, на кислоты, аналогичныя пектиновой кислотѣ, и на вещества, сходныя съ дубильной кислотой. Если пропитать хлопокъ дубильной кислотой, то при обработкѣ такого продукта и джута различными реактивами, солями и пигментами замѣчается много общаго въ ихъ химическихъ свойствахъ. При обработкѣ хлоромъ получаютъ хлорированное соединеніе бастозы, которое окрашивается въ красивый фуксиновокрасный цвѣтъ посредствомъ сѣрнистокислаго натра. Ту-же самую цвѣтную реакцію даетъ и хлопокъ препарированный танниномъ. Это-же сходство наблюдается и при крашеніи основными красками, которыми джутъ окрашивается непосредственно. Кислоты, въ особенности минеральныя, разрушаютъ легко, даже при низкой температурѣ, джутовое волокно, превращая при этомъ послѣднее въ растворимое вещество. Концентрированная азотная кислота окрашиваетъ краснобурымъ цвѣтомъ. Сильные растворы хлорноватистокислыхъ солей образуютъ хлоропродукты; при обработываніи хлорной известью воспринимается кромѣ хлора и известь. Крашеніе производятъ большей частью въ кислой баркѣ въ присутствіи квасцовъ.

---

## XII.

Точное изслѣдованіе относительно средства хлопка къ протравочнымъ средствамъ (главнымъ образомъ къ квасцамъ) мы находимъ въ *Journal für praktische Chemie* Bd. 76, стр. 385, гдѣ проф. О. L. Erdmann въ Лейпцигѣ въ шестидесятихъ годахъ помѣщаетъ свои замѣтки. Здѣсь онъ описываетъ результаты опытовъ, произведенныхъ въ его

лабораторіи надъ отношеніемъ целлюлозы къ протравамъ и относительно той роли, которую они играютъ при крашеніи хлопка.

Поводомъ къ этимъ опытамъ послужилъ премированный вопросъ, поставленный студентамъ философскимъ факультетомъ въ Лейпцигѣ, именно: „Какъ относится хлопокъ къ протравамъ?“ Удостоена означенной преміи была работа студента Mittelzwey'я изъ Zwickau. Этотъ послѣдній, опираясь на анализы чистаго и протравленнаго хлопка, представилъ разительныя доказательства, что протравочныя средства не связываются и не разлагаются хлопкомъ химически. (Frohwein).

Вмѣстѣ съ Mittelzwey'омъ производилъ опыты и проф. Erdmann; и вотъ, имъ вдвоемъ удалось уяснить явленія при крашеніи хлопка, протравленнаго квасцами и прибавить такимъ образомъ новыя данныя для выработки теоріи крашенія хлопка.

Открытый и по настоящее время вопросъ о томъ: вступаетъ-ли хлопокъ (т. е. целлюлоза) въ химическое соединеніе (по крайней мѣрѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ) съ протравами или (еще тогда) по теоріи А. W. Crum'a сама структура хлопчатниковаго волокна имѣетъ существенное вліяніе при процессѣ крашенія, Mittelzwey старался разрѣшить тѣмъ, что онъ сначала изучилъ отношеніе безструктурной целлюлозы къ протравамъ (главное вниманіе онъ обратилъ на квасцы). Чтобы устранить вліяніе структуры онъ приготовилъ для опытовъ целлюлозу, лишенную структуры; съ этой цѣлью онъ воспользовался отношеніемъ целлюлозы къ амміачной окиси мѣди и началъ свою работу слѣдующимъ образомъ. Онъ бралъ фильтровальную бумагу или хлопокъ, обрабатывалъ концентрированнымъ растворомъ основной сѣрнокислой окиси мѣди въ крѣпкомъ растворѣ амміака. Послѣ того какъ все разошлось въ слизистую массу, онъ прибавлялъ тройное количество воды и оставлялъ жидкость долгое время въ покоѣ, именно, до тѣхъ поръ, пока послѣдняя не стала казаться совершенно прозрачной

надъ незначительнымъ осадкомъ. Полной прозрачности, между прочимъ, невозможно было добиться. Профильтровать такую жидкость оказалось невозможнымъ, такъ какъ фильтръ въ скоромъ времени становился настолько и самъ слизистымъ, что не пропускалъ больше ни капли; замѣна азбестовымъ фильтромъ также мало помогала, потому что фильтръ быстро заклеивался и становился непроницаемымъ. Пришлось вести дѣло иначе. Если осадить целлюлозу изъ раствора кислотой, то получившійся объемистый осадокъ весьма трудно, во первыхъ, промыть, а во вторыхъ, просушить. Осажденная и, насколько возможно, подготовленная целлюлоза получается въ видѣ буровато-сѣрой, роговидной, по краямъ просвѣчивающей массы, которая при растираніи превращается въ желтовато-бурый порошокъ, этотъ цвѣтъ пріобрѣтается даже тогда, когда температура при сушкѣ не поднималась выше 100°C. Лучшаго результата можно достигнуть, если поверхъ раствора целлюлозы налить равный объемъ спирта и затѣмъ постепенно смѣшивать обѣ жидкости помѣшиваніемъ стеклянной палочкой; при этой операціи целлюлоза осѣдаетъ въ видѣ волокнистой массы, а къ палочкѣ пристаеетъ и нависаетъ какъ фибринъ при взбиваніи крови. Осадокъ всполаскивается водою, по возможности раздѣляется въ терочной чашечкѣ и затѣмъ повторно нагревается съ постоянно свѣжимъ растворомъ соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ послѣдній слѣдъ мѣди. Промываніе целлюлозы, освобожденной отъ мѣди, идетъ уже, сравнительно, легко. Приготовленная такимъ путемъ целлюлоза образуетъ безцвѣтную прозрачную массу, сходную по внѣшнему виду съ гумми-арабикумомъ. При растираніи получается совершенно бѣлый порошокъ.

Mittelzwey приготавливалъ вышеописаннымъ путемъ безструктурную целлюлозу и сушилъ ее на стеклянной пластинкѣ надъ сѣрной кислотой въ вакуумѣ; послѣ этого онъ приступалъ къ операціямъ протравленія. Былъ выбранъ сначала растворъ квасцовъ, потому что квасцы въ теплѣ



не разлагаются, въ то время какъ другія глиноземныя протравы, скажемъ, растворы уксуснокислыхъ или (сильно разбавленные) сѣрнокислыхъ солей глинозема при нагрѣваніи выдѣляютъ основныя соли, и таковыя затемняли-бы результатъ. Для опыта взяли 15,249 gr. влажной целлюлозы (соотвѣтствующей 1,87 gr. сухого вещества при 100°C), оставляли въ 10% растворѣ квасцовъ въ продолженіи дня при 40 — 50°, затѣмъ высушивали при 100° и сжигали въ золу; послѣднюю взвѣшивали и анализировали; золы оказалось 0,0015 gr., и въ ней не обнаружилось ни слѣда глинозема. Изъ этого заключили что безструктурная целлюлоза не соединяется съ квасцами. Настолько же мало въ состояніи эта целлюлоза разложить квасцы, выдѣлить и воспринять основную соль или (еще того меньше) глиноземъ. Оставалось теперь изслѣдовать: дѣйствуетъ ли целлюлоза хлопка (благодаря своей клѣточной структурѣ или вообще благодаря своимъ физическимъ свойствамъ) иначе на растворъ квасцовъ, чѣмъ безструктурная целлюлоза? Для этихъ опытовъ брался хлопокъ весьма тонкій и чистый, очищенный отъ всѣхъ механическихъ примѣсей и вполне обезжиренный нагрѣваніемъ въ спиртѣ.

Опытъ I) 6,7877 gr. высушеннаго на воздухѣ хлопка настаивались въ теплѣ при 40 — 50°C. въ продолженіи дня съ насыщеннымъ на холоду растворомъ квасцовъ, послѣ того промывались до полного исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту. Затѣмъ отдѣлялась небольшая частица обработаннаго такимъ образомъ (протравленнаго) хлопка, кипятилась съ соляной кислотой и жидкость пробовалась на сѣрную кислоту;—ея не оказывалось ни слѣда. Другая часть въсомъ 5,3 gr. (высушенная на воздухѣ) сжигалась въ золу, которой оказалось 0,0078 gr., причемъ въ ней обнаружались только лишь слѣды глинозема.

II) 5,719 gr. хлопка кипятились два часа въ 10% растворѣ квасцовъ, причемъ по мѣрѣ выкипанія подливалась свѣжая вода, послѣ чего хлопокъ вынимался и тщательно промывался горячей водой. При той-же обработкѣ

соляной кислотой и сжиганіи въ золу не было обнаружено ни слѣда сѣрной кислоты ни глинозема въ количествѣ, возможномъ для обнаруживанія.

III) 5,505 gr. хлопка дигерировались при умѣренной температурѣ впродолженіи дня съ растворомъ, содержащимъ только 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub> квасцовъ, затѣмъ хлопокъ вынимался, тщательно промывался, обрабатывался какъ прежде, — и снова не было обнаружено ни сѣрной кислоты и ни слѣда глинозема.

Этихъ опытовъ считалось достаточно, чтобы вывести такое заключеніе: что и хлопокъ (какъ таковой) не обладаетъ, подобно безструктурной целлюлозѣ, никакимъ сродствомъ ни къ квасцамъ, ни способностью выдѣлять изъ послѣднихъ основную соль или глиноземъ.

Нѣсколько иначе относятся, по его опытамъ, какъ безструктурная целлюлоза, такъ и хлопокъ къ растворамъ сѣрнокислой окиси желѣза. Если осажденную целлюлозу дигерировать съ воднымъ растворомъ сѣрнокислой окиси желѣза, содержащимъ 7,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> нейтральной соли, то можно замѣтить при фильтрованіи и промываніи, что самый первый слой принимаетъ на фильтрѣ слабо желто-бурую окраску. При анализѣ обнаружилось, что количество окиси желѣза, которое восприняла целлюлоза, было столь незначительно, что не давало возможности опредѣлить вѣсовымъ способомъ. Дальнѣйшіе опыты показали, что хотя осажденіе слѣдовъ окиси желѣза въ этомъ случаѣ и произошло благодаря присутствіи целлюлозы, но это обусловливается не столько химическимъ сродствомъ, сколько физическими причинами. 4,611 gr. хлопка обрабатывались впродолженіи цѣлаго дня при умѣренной теплотѣ растворомъ нейтрального сѣрнокислаго окисла желѣза (содержащимъ 7,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> соли), промывались сначала холодной, — затѣмъ горячей водой и сушились. Небольшая часть этого количества окрашивалась дубильной кислотой, причемъ получался слабовато черноватый оттѣнокъ, замѣтный яснѣе при разсматриваніи болѣе толстаго слоя. Въ другой части вѣсомъ 4,07 gr. опредѣляли окись

жельза, и его оказалось 0,014 gr. = 0,34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; сѣрной же кислоты оказалось такъ мало, что невозможно было опредѣлить количественнымъ путемъ.

И такъ, слѣдовательно, при этомъ опытѣ хлопокъ воспринялъ окись жельза изъ раствора. Это, однако, нельзя приписать одной разложимости жельзныхъ протравъ при нагрѣваніи, потому что аналогичный опытъ съ одинаково концентрированнымъ растворомъ той-же самой соли жельза не обнаруживалъ даже при долгодневномъ нагрѣваніи ни слѣда осадка основной соли. Причина закрѣпленія окиси жельза на волокнѣ таится, быть можетъ въ поверхностномъ притяженіи волоконъ, приблизительно, скажемъ, въ томъ родѣ, какъ изъ нейтральныхъ солей окиси жельза, глинозема и даже сильнѣйшихъ основаній выдѣляются въ порахъ животнаго угля основныя соли.

Въ пользу этого предположенія говоритъ слѣдующій опытъ. Чистый сѣрнокислый барій дигерировался нѣсколько часовъ съ тѣмъ-же самымъ растворомъ жельза, который примѣнялся въ описанномъ опытѣ какъ протрава, затѣмъ освобождался отъ прилипшаго осадка декантацией и промываніемъ водой; послѣ этого оставалась, неудалявшаяся простымъ промываніемъ, слабо желтовато-бурая окраска. При обливаніи нагрѣтой концентрированной соляной кислотой послѣдняя окрашивалась въ желтый цвѣтъ. Изъ такого раствора амміакъ осадилъ довольно значительное количество гидроокиси жельза, въ то время какъ сѣрной кислоты оказались только слѣды. Это явленіе становилось еще яснѣе, когда образовали осадокъ сѣрнокислаго барія въ самомъ растворѣ жельза, приливая  $BaCl_2$  въ количествѣ недостаточномъ для удаленія всей сѣрной кислоты. Образующійся осадокъ падаетъ окрашеннымъ окисью жельза въ желтобурый цвѣтъ. Ясно, что здѣсь дѣйствуетъ адгезіонная сила. Выраженное Runge предположеніе относительно возможности образованія хлопчатниковокислыхъ солей при протравленіи хлопчатобумажныхъ тканей разрушается фактомъ закрѣпленія окиси жельза сѣрнокислымъ баріемъ.

Несомнѣнно, что еще большее количество глинозема или окиси желѣза должно было оставаться на хлопкѣ, если бы его обрабатывали при нагрѣваніи растворами такихъ солей, которыя распадаются при повышеніи температуры выдѣляя основныя соли. И дѣйствительно, — опыты доказали вѣрность предположенія. 4,029 gr. хлопка погружали въ слегка нагрѣтый растворъ уксусноглиноземной протравы (полученной посредствомъ неполнаго осажденія насыщеннаго на холоду раствора квасцовъ уксусноокислой окисью свинца) и оставляли тамъ въ продолженіи дня. Мутную жидкость сливали, хлопокъ прополаскивали и тщательно промывали, сушили и сжигали въ золу. Зола содержала 0,047 gr. глинозема = 1,16<sup>0</sup>/. Количество глинозема было различно смотря по концентраціи раствора, времени воздѣйствія, температурѣ, плотности ткани и т. д. При продолжительной обработкѣ хлопчато-бумажной ткани сильно разведеннымъ растворомъ сѣрнокислой окиси желѣза, на послѣдней осѣла основная соль или смѣсь таковой съ окисью желѣза. Осадокъ былъ проанализированъ и оказалось до 12 эквив.  $Fe_2O_3$  противъ 1 эквив.  $H_2SO_4$ .

Послѣ этого онъ перешелъ къ опытамъ крашенія.

Подготовленный, какъ было описано выше глиноземными протравами, хлопокъ погружался въ отваръ синяго дерева и обрабатывался при нагрѣваніи такъ, какъ это дѣлалось при операціяхъ крашенія; при этомъ выяснилось, что достаточно самага незначительнаго количества глинозема, чтобы закрѣпить пигментъ на волокнѣ съ ясно выраженнымъ цвѣтомъ. Когда, напр., промывали водой протравленный квасцами хлопокъ до полнаго исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту, то все таки онъ (хотя и слабо) окрашивался при нагрѣваніи съ отваромъ синяго дерева. Только послѣ повторной выварки протравленнаго хлопка, послѣдній потерялъ способность окрашиваться.

Таковы были изслѣдованія проф. Erdmann'a и Mittelzwey'a, не потерявшія своего значенія и по сію пору.

Новѣйшіе опыты также установили, что хлопокъ, въ отличіе отъ шерсти и шелка, совершенно не обладаетъ ни сродствомъ ни адсорбирующей способностью къ металлическимъ окисламъ. Протрава наносится слѣдующимъ образомъ. Хлопокъ пропитывается растворами уксуснокислыхъ солей, просушивается, причемъ большая часть уксусной кислоты улетучивается, затѣмъ пропускается черезъ слабый растворъ щелочи; такимъ образомъ на волокнѣ остается окись металла. Если невозможно бываетъ примѣнить уксуснокислыя соли, то при нанесеніи протравы на ткань всегда приходится прибѣгать къ содѣйствию закрѣпителей, которыхъ дѣйствіе основывается на ихъ способности выдѣлять изъ металлическихъ солей гидраты окисей или нерастворимыя соли. Къ такимъ закрѣпителямъ относятся: ѣдкій натръ, сода, амміакъ, мѣль, кремне-, фосфорно- и мышьяковокислыя соли натра, коровій пометъ (пассиръ), отруби и т. п. Или волокно пропитываютъ танниномъ или же жирными кислотами и пропускаютъ черезъ растворъ металлической соли, причемъ осѣдаетъ нерастворимая кислая дубильнокислая или жирнокислая соль. Въ первомъ случаѣ (т. е. закрѣпленія металлическихъ окисловъ) хлопокъ предназначается для крашенія кислыми и (главнымъ образомъ) протравочными красками, а во второмъ (т. е. закрѣпленія кислотъ) — для будущаго крашенія основными пигментами.

### XIII.

Такимъ образомъ мы видимъ большую разницу въ способахъ протравленія животныхъ и растительныхъ волоконъ. Въ то время какъ первыя сами извлекаютъ металлическія соли изъ ихъ растворовъ, разлагаютъ эти соли и закрѣпляютъ окислы металловъ столь быстро, что приходится во многихъ случаяхъ прибавлять даже кислоты къ протравочной баркѣ съ цѣлью замедленія диссоціаціи, вторыя только пропитываются тѣми же самыми солями, а

для закрѣпленія металлическихъ окисловъ требуется пропускъ черезъ растворы либо слабыхъ щелочей, либо такихъ солей, которыя даютъ нерастворимыя соединенія съ примѣненной протравочной солью.

Хотя танинъ и довольно жадно поглощается изъ растворовъ хлопкомъ, однако не закрѣпляется самъ собою на волокнѣ и можетъ быть удаленъ повторной промывкой. Разбавленный растворъ дубильной кислоты окисляется на воздухѣ и выдѣляетъ нерастворимый осадокъ; тоже самое происходитъ и на волокнѣ, почему и становится невозможнымъ полное вымываніе танина. При закрѣпленіи танина металлическими окислами получается кислая соль, которая способна соединяться какъ съ основаніями, такъ и съ основными пигментами образуя тройное соединеніе, причѣмъ волокно играетъ только роль сосуда и ни въ какое химическое соединеніе не вступаетъ. Шелкъ же легко и быстро поглощаетъ значительныя количества танина (до 15% отъ своего вѣса) вступая съ нимъ въ химическое соединеніе, такъ какъ не вымывается столь легко водой, въ закрѣпителяхъ не нуждается и хуже окрашивается пигментными веществами, чѣмъ до поглощенія танина. Послѣднее обстоятельство объясняется способностью дубильныхъ веществъ (танина) давать нерастворимыя коллоидальныя осадки съ бѣлковыми и клеевыми веществами. Подобныя тѣла образовавшисъ на волокнѣ закупориваютъ промежутки его и покрываютъ поверхность трудно проникаемымъ для жидкостей и растворовъ слоемъ.

Разсмотримъ теперь рядъ параллельныхъ сравнительныхъ опытовъ относительно силы притяженія шерсти, шелка, хлопка (и угля) къ тѣмъ металлическимъ солямъ, которыя примѣняются въ красильной техникѣ для протравленія этихъ волокнистыхъ веществъ, произведенныхъ Thenard'омъ и Roard'омъ — позже Chevreul'емъ и еще позже Verdeil'омъ (Frohwein 1863).

Не смотря на давность и нѣкоторые промахи — многія данныя остаются важными и по сію пору.

Verdeil сжигалъ въ золу протравленныя волокна шерсти и шелка и опредѣлялъ вѣсъ полученной золы. Онъ считалъ свой опытъ достаточнымъ для того, чтобы имѣть право вывести заключеніе, что вещества животного происхожденія обладаютъ свойствомъ закрѣплять извѣстное количество протравы, съ которой были въ соприкосновеніи. При его изслѣдованіяхъ не было, однако, принято во вниманіе: 1) какъ велико количество золы въ самой шерсти 2) не восприняла ли она нѣкоторую часть кислоты, связанной съ основаніемъ.

При тѣхъ же условіяхъ целлулоза (хлопокъ), по его изслѣдованіямъ, не закрѣпила ни слѣда основанія.

Chevreul болѣе всего занимался изслѣдованіемъ силы притяженія различныхъ волоконъ къ сѣрной и соляной кислотамъ изъ ихъ разбавленныхъ растворовъ. Онъ опредѣлялъ количественное содержаніе ихъ въ разведенныхъ растворахъ передъ погруженіемъ волокна и послѣ нагрѣванія съ послѣднимъ, при этихъ опытахъ онъ пользовался усовершенствованными способами титрованія, принималъ всѣ предосторожности при точныхъ взвѣшиваніяхъ и пр. пр., такъ что можно-бы было ожидать вѣрныхъ результатовъ, свободныхъ отъ всякихъ побочныхъ вліяній, вредное дѣйствіе которыхъ невозможно измѣрить, а, между тѣмъ, могло быть значительнымъ. Для опыта примѣнялись различные сорта шелка: 1) желтый мѣландскій сырой шелкъ 2) тотъ-же самый шелкъ, но тщательно вываренный въ лабораторіи 3) мытая и отбѣленная гребенная шерсть 4) чистый хлопокъ и 5) уголь. Передъ опытомъ бралась извѣстная часть отъ каждаго вещества и высушивалась при 100°C. до постояннаго вѣса. Кислоты или растворы солей, которыми намѣревались обрабатывать волокна, приготовлялись (при соотвѣтствующей концентраціи) въ такомъ количествѣ, чтобы ихъ хватало не только на всѣ матеріалы, но и на рядъ повторныхъ опытовъ. Конечно, эти растворы предварительно точно анализировались и титровались.

Результаты большого количества произведенных опытов были слѣдующіе: 1) Хотя шерсть, шелкъ и уголь, воспринимая извѣстную часть сѣрной кислоты, и ослабляютъ растворъ, но незначительно, — хлопокъ же совершенно не воспринимаетъ кислоты, — напротивъ того, Chevreur, Thenard и Roard нашли, что хлопокъ притягиваетъ немного воду и дѣлаетъ такимъ образомъ кислоту немного концентрированнѣе. 2) Количественное содержаніе раствора кровяной соли при дигерированіи съ волокнами не измѣняется. Chevreur нашель, что при сильномъ разбавленія этого раствора шерсть и шелкъ воспринимаютъ нѣкоторое количество соли. 3) Какъ вываренный или сырой шелкъ, такъ и шерсть воспринимаютъ больше составныхъ частей виннаго камня чѣмъ хлопокъ. 4) Шерсть и шелкъ воспринимаютъ главнымъ образомъ винную кислоту и совсѣмъ не воспринимаютъ или весьма мало калия, такъ какъ оставшаяся послѣ обработки виннымъ камнемъ жидкость содержала (по сравненію съ содержаніемъ винной кислоты) больше калия, чѣмъ до того было въ винномъ камнѣ. 5) Шерсть и шелкъ воспринимаютъ нѣкоторое количество свинцоваго сахара изъ его раствора, — хлопокъ же остается нейтральнымъ и только пропитывается этимъ растворомъ. 6) Въ большинствѣ случаевъ животныя волокна разлагаютъ соли такимъ образомъ, что отъ нихъ отнимается больше основанія, чѣмъ кислоты, напримѣръ, изъ раствора квасцовъ воспринимается больше глинозема по сравненію со связанной тамъ сѣрной кислотой, такъ какъ при всѣхъ опытахъ анализа оставшейся жидкости показали, что количество атомовъ глинозема уменьшилось, а эквивалентовъ сѣрной кислоты, по сравненію съ основаніемъ, прибавилось. 7) Хлопокъ не разлагаетъ и не воспринимаетъ нейтральныхъ солей. 8) Заключение то, что хлопокъ дѣйствуетъ гораздо слабѣе (т. е. воспринимаетъ весьма мало или совсѣмъ ничего), чѣмъ шерсть и шелкъ.

Сюда же можно прибавить и его опыты съ углемъ, по которымъ оказалось что 1) одинъ и тотъ же уголь



сильнѣе дѣйствуетъ на одинъ извѣстный растворъ и слабѣе на другой, <sup>2)</sup> угли различнаго происхожденія или пригото- вленія могутъ имѣть различное дѣйствіе, <sup>3)</sup> уголь выдѣ- ляетъ нѣкоторыя соли въ неизмѣненномъ видѣ изъ ихъ растворовъ, но нѣкоторыя — одновременно разлагаетъ; послѣднее состоитъ или въ сильномъ притяженіи основаній или въ задерживаніи кислоты, или кислой соли, или въ возстановленіи основанія на низшую ступень окисленія.

Уже Verdeil придавалъ большое значеніе различій въ отношеніяхъ къ протравамъ между животными волокнами съ одной стороны и хлопкомъ съ другой стороны. Сила притяженія, которую выказываетъ хлопокъ по отношенію къ растворамъ солей, разбавленнымъ кислотамъ и т. д. во всѣхъ случаяхъ слабѣе, чѣмъ таковая шерсти и шелка. Обратнаго случая не было констатировано. Verdeil гово- рилъ (между прочимъ осторожно) такъ, какъ говорятъ еще и теперь, именно: „Шерсть и шелкъ обладаютъ, какъ кажется дѣйствительнымъ средствомъ къ протравамъ и къ пигментамъ, въ то время какъ хлопокъ, ленъ и пр. только пропитываются ими. Соединяется съ пигментомъ только протрава. При крашеніи шелка и шерсти имѣются способы, при которыхъ пигменты и протравы соединены вмѣстѣ, а при хлопкѣ таковыя отсутствуютъ. Почти какъ правило принято передъ крашеніемъ хлопка протравить его“.

Въ настоящее время, описывая свойства шерсти и шелка, одни держатся того мнѣнія, что животныя волокна соединяются химически съ протравами, — другіе говорятъ о явленіяхъ адсорпціи, но всѣ сходятся въ одномъ, что шерсть обладаетъ ясно выраженной способностью воспри- нимать протравы: 1) Изъ разведенныхъ растворовъ вос- принимается больше основанія чѣмъ кислоты; 2) изъ кон- центрированныхъ растворовъ воспринимается больше кислоты и меньше основанія; 3) при нагрѣваніи дѣло идетъ скорѣе; 4) шерсть воспринимаетъ какъ кислоты, такъ и основанія; 5) шелкъ также воспринимаетъ вещества кислаго и основ- ного характера. Описывая свойства хлопка сходятся въ

томъ, что таковыя сильно отличаются отъ — животныхъ волоконъ, и что растительныя волокна не воспринимаютъ совершенно металлическихъ окисловъ изъ растворовъ нейтральныхъ солей.

#### XIV.

Разсмотримъ еще нѣкоторыя опытыя данныя, которыя могутъ пригодиться при дальнѣйшемъ выясненіи вопроса теоріи крашенія.

Считаю нужнымъ упомянуть объ опытахъ проф. Bolly. Въ трудѣ, изданномъ Fridrich'омъ Frohwein'омъ въ 1863 г.: „Die neusten Fortschritte in der Färberei und dem Zeugdruck.“ стр. 9 упоминается въ Beiträge zur Theorie der Färberei von Prof. Bolly слѣдующее. Во введеніи своего сочиненія онъ ставитъ вопросы: 1) Въ какомъ мѣстѣ волокна закрѣпляется пигментъ? на его поверхности? проникъ ли онъ всюду въ самую массу, слѣдов., въ растительныхъ клѣткахъ (т. е. въ хлопкѣ, льнѣ и пр.) и внутрь клѣточныхъ стѣнокъ? или же, наконецъ, во всѣхъ случаяхъ крашенія растворъ пигмента профильтровался во внутреннюю полость и тамъ — осѣлъ? 2) Вступаетъ ли пигментъ въ химическое соединеніе съ волокномъ, или закрѣпленіе пигмента обусловливается исключительно поверхностнымъ притяженіемъ?

Въ своемъ трудѣ Bolly приводитъ различныя взгляды относительно рода и способа отложеній пигмента на волокнахъ, высказанныя многими химиками до него. Такъ напримѣръ, Persoz говоритъ, что пигменты закрѣпляются только на поверхности волокна не проникая внутрь. Сгум, который, между прочимъ, въ то время занимался только хлопкомъ, говорилъ, что пигментъ осѣдаетъ во внутренней полости волокна. Oschatz и Verdeil высказываютъ тотъ взглядъ, что растворъ пигмента проникаетъ совершенно равномерно во всѣ волокна, т. е., что масса клѣточки насквозь и равномерно окрашена. Оба допускаютъ исключенія. Наконецъ, Maschke говоритъ, что целлулоза обладаетъ свойствомъ,

допускающимъ возможность пропитываться красильнымъ растворомъ (подразумѣвая, конечно, *не*протравленный хлопокъ), причемъ животныя волокна, содержащія азотъ, выражаютъ это сильнѣе, — пропитываясь растворами болѣе совершенно (сквозь всю свою массу).

Интересны опыты и наблюденія самого Bolly'я. Онъ замачивалъ хлопчато-бумажныя волокна въ растворѣ Gummi, высушивалъ, дѣлалъ надрѣзы поперекъ волокна и разглядывалъ окрашенныя волокна при увеличеніи въ 360 — 700 разъ, осторожно катая волокна подъ покрывающимъ стеклышкомъ и сравнивая степень окраски на внѣшней и на надрѣзанной поверхности. Оказалось, что только въ одномъ случаѣ (между многочисленными опытами) можно было сказать, что клѣточная стѣнка, какъ будто, вся насквозь прокрашена, но безошибочно — внѣшняя стѣнка была окрашена сильнѣе; — это былъ хлопокъ, протравленный хлористымъ оловомъ и окрашенный отваромъ фернамбуковаго дерева. Сходное соотношеніе наблюдалось и при окрашиваніи хлопка берлинской лазурью, только съ той разницей, что внутренняя сторона поперечнаго разрѣза казалась еще блѣднѣе внѣшней стѣнки. Само же тѣло клѣточной стѣнки совершенно не прокрашивалось при кубовомъ крашеніи, андіанопольской красной, краповой розовой и фіолетовой, хромовой желтой, хромовой черной, бурой — катеху, нанкинѣ (желѣзная гидроксидъ), желѣзной черной и др. краскахъ. Въ пустомъ пространствѣ волоконъ (при этихъ окраскахъ) только изрѣдка и, можно сказать, только мѣстами замѣчалась легкая окраска. За то вполне ясно видно было при окраскѣ хлопка муръ-оксидомъ ( $C_8H_4N_5O_6(NH_4)$ ): — клѣточные стѣнки не были окрашены, краска и протрава висѣли большею частью наружи, но достаточное количество проникло и во внутреннюю полость.

Упомяну еще объ одномъ опытѣ Bolly. Извѣстно, что амміачно-мѣдная окись растворяетъ (яко-бы) по Швейцери хлопокъ. Осажденная изъ раствора целлюлоза дезорганизована, желатинообразна. Явленія разбуханія сходны съ

тѣми, которыя видны при обработкѣ хлопка холодной сѣрной кислотой извѣстной концентрации и промываніи, но здѣсь амміачно-мѣдная окись имѣетъ то преимущество, что она дѣйствуетъ менѣе разрѣшающимъ или растворяющимъ образомъ на большую часть примѣняемыхъ въ красильныхъ пигментовъ и металлическихъ окисловъ протравъ, хотя нѣкоторые изъ этихъ окисловъ не въ состояніи противустоятъ и ей (ужъ не говоря о сѣрной кислотѣ), напримѣръ, сафлоръ. Такимъ свойствомъ хлопка (болѣе подробно описаномъ выше) и воспользовался Volly.

Явленіе, которое замѣчается на окрашенномъ хлопкѣ, если его внести въ Швейцеровскій реактивъ, у большей части красокъ одно и то же. Окрашенное хлопчатобумажное волокно сильно набухаетъ (при червеобразныхъ извиваніяхъ и движеніяхъ). Оказывается, что мѣста съ обнаженной желатиной бываютъ окрашены только лишь въ рѣдкихъ случаяхъ; но на обработанномъ такимъ образомъ хлопкѣ всегда остаются, какъ извѣстно, пояски и обрывки кутикулы (т. е. внѣшней кожуры), противустоящіе растворителю; вотъ эти то частички всегда окрашены темнѣе, чѣмъ сама магна или растворъ. Они сохраняютъ, смотря по свойствамъ пигмента, свою прежнюю окраску, или-же цвѣтъ (либо оттѣнокъ) слегка измѣняется; но во всѣхъ случаяхъ видно, что это именно тѣ части, на которыхъ осѣли — краска или протрава или то и другое вмѣстѣ. Volly наблюдалъ эти явленія при синемъ деревѣ, — фіолетовомъ, галлусъ-черномъ, древесной бурой, хромовой желти, хромовой оранжевой, турецкой-красной, краповой розовой, берлинской лазури и многихъ другихъ краскахъ. При амарантѣ (полученномъ при окрашиваніи посредствомъ муръ-оксида), наблюдается это же самое явленіе, но одновременно ясно и то, что сильный лакъ отложился и внутри трубки. Было выражено предположеніе, что при этомъ почти исключительномъ случаѣ, явленіе обуславливаетъ сулема, которая примѣняется только весьма рѣдко въ крашеніи. (Какъ извѣстно муръ-оксидъ, примѣняемый съ 1853 года, шель въ дѣло съ прѣ-

травмами, причѣмъ пользовались его свойствами давать красивые лаки съ окислами металловъ свинца, олова, ртути и др., но главнымъ образомъ со ртутью).

Bolly доказаль также, что форма трубки хлопчатобумажнаго волокна не есть исключительное условіе способности къ окраскѣ. Именно, онъ протравливалъ и окрашивалъ аморфную, т. е., осажденную изъ раствора въ реактивѣ Швейцера, желатинообразную массу. Изъ своихъ наблюдений Bolly вывелъ слѣдующее: 1) Отложеніе пигмента на поверхности хлопка составляетъ главную причину его окраски для глаза, а не исключительный случай. Но невѣренъ, въ то-же время, и взглядъ Persoz, что крашеніе обусловливается исключительно поверхностнымъ отложеніемъ пигмента 2) Пропитываніе стѣнокъ хлопковаго волокна насквозь растворомъ пигмента наблюдается только въ рѣдкихъ, исключительныхъ и сомнительныхъ случаяхъ, но отнюдь не общее правило, какъ это принимали Verdeil и Oschatz. 3) Полная фильтрація или проникновеніе внутрь (въ полость) хлопковаго волокна, какъ кажется, составляетъ рѣдкое явленіе, — чаще совсѣмъ не наблюдается, но если и происходитъ, то только въ очень слабой степени. Въ большинствѣ случаевъ главная масса красящаго вещества лежитъ на поверхности волокна. (Какъ увидимъ ниже въ настоящее время имѣется цѣлая многочисленная группа красокъ, растворъ которыхъ проникаетъ въ lumen, и пигментъ осѣдаетъ внутри волокна). 4) Шелкъ и шерсть представляются (во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, при которыхъ окрашиваніе происходило растворами, но не суспензіями пигментовъ) пропитанными и прокрашенными пигментами или лаками черезъ всю свою массу. 5) Эти оба вида волоконъ (главнымъ образомъ первый) въ большинствѣ случаевъ окрашены не только внутри, но и поверхностнымъ отложеніемъ пигментныхъ слоевъ.

Я не стану излагать взглядовъ Bolly на процессъ крашенія, но факты, подмѣченные имъ, пригодятся въ дальнѣйшемъ.

Новѣйшіе опыты такого-же рода — слѣдующіе. Rhötelі также разсматривалъ подъ микроскопомъ окрашенныя волокна (Färb. Zeit. 1899 г. стр. 409) и нашелъ: 1) что поперечный разрѣзь всякаго животнаго волокна, обработаннаго основными или кислыми пигментами, представляется вполнѣ и равномѣрно прокрашеннымъ черезъ всю толщю его 2) поперечный разрѣзь тѣхъ же волоконъ, окрашенныхъ пигментами, образующимися на волокнѣ, показывалъ, что краска отложилась по поверхности волокна, но часть ея проникла и внутрь послѣдняго. 3) Проба шерсти, окрашенная кристалль-фіолетомъ или малахитовой зеленою по всей поверхности разрѣза была прокрашена совершенно однородно и равномѣрно. 4) Тоже самое наблюдалось и при шелкѣ, окрашенномъ фуксиномъ. 5) При непродолжительномъ обработываніи шелка растворомъ пигмента поперечный разрѣзь показываетъ, что окрашивается только незначительный наружный слой волокна. 6) При продолжительномъ же пребываніи шелковаго волокна въ красильной баркѣ — поперечный разрѣзь показываетъ, что пигментъ окрасилъ равномѣрно и вполнѣ всю толщю волокна. 7) Если то-же волокно обработывать растворомъ двухъ красильныхъ веществъ, то поперечный разрѣзь покажетъ, что волокно хотя и окрашивается обоими пигментами, но болѣе растворимый изъ нихъ всегда проникаетъ глубже внутрь —. 8) Если примѣнять протраву и пигментъ, то они въ нѣкоторыхъ случаяхъ остаются на поверхности, а иногда проникаютъ глубоко внутрь волокна. Это проникновеніе зависитъ во первыхъ, отъ растворимости примѣняемыхъ веществъ, во вторыхъ, отъ продолжительности воздѣйствія и въ третьихъ, отъ температуры.

Веберъ также примѣнялъ при своихъ изслѣдованіяхъ микроскопъ и нашелъ, что при окрашиваніи хлопчатобумажныхъ волоконъ бензидиновыми пигментами, краска осѣдаетъ внутри волокна (въ lumen'ѣ), стѣнки же его остаются неокрашенными, а если иногда поперечный разрѣзь кажется

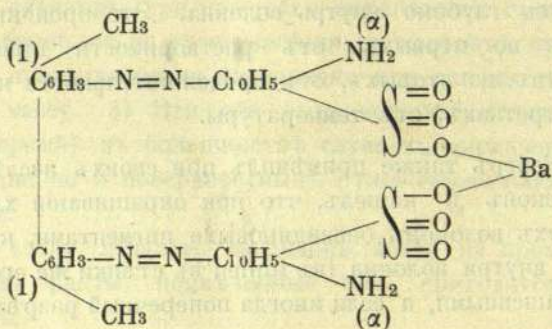
равномѣрно прокрашеннымъ, то это происходитъ вслѣдствіе отложенія красящаго вещества въ порахъ волокна.

Gnehm и Röheli нашли, что бензидиновые пигменты входятъ въ волокно въ видѣ своихъ натровыхъ или баріевыхъ солей, т. е., съ полнымъ содержаніемъ металла и къ тому-же натровыя соли (напр., бензопурпурина и бензоацзурина) легче, чѣмъ соли барія, которыя обладаютъ меньшею диффузіонною способностью.

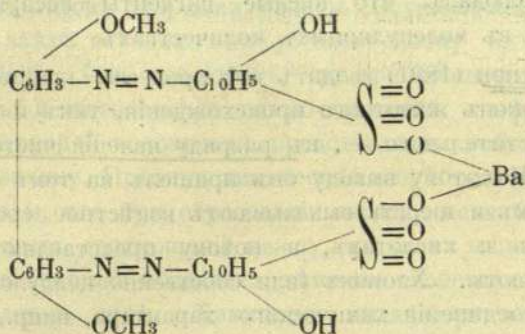
Что бензидиновые пигменты воспринимаются хлопкомъ въ неизмѣненномъ видѣ съ полнымъ содержаніемъ металла, доказывается ихъ отношеніемъ къ лучамъ Рѳитгена; именно, хлопокъ, окрашенный, напримѣръ, конго-красной, отчасти поглощаетъ лучи. Если-же окрасить хлопокъ посредствомъ того-же конго, но не въ видѣ натровой соли, а соотвѣтствующей баріевой, то окрашенное волокно оказывается по отношенію къ лучамъ гораздо непроходимѣе.

Шерсть и шелкъ, окрашенные фуксиномъ, кристалъ-фіолетовой и малахитовой зеленою (щавелевокислой) вполне свободно пропускали лучи какъ и въ свободномъ, т. е., неокрашенномъ состояніи.

Это же самое Röheli подтверждаетъ аналитическимъ путемъ. 100 гр. хлопковой пряжи обрабатывались продолжительное время въ кипящихъ растворахъ (нѣсколько дней) 1% растворомъ баритовой соли бензопурпурина 4В.



и бензоазурина 3G.



до полного обезцвѣчиванія барки, затѣмъ пряжа промывалась, высушивалась, обрабатывалась сѣрной кислотой, прокаливалась, и остатокъ, состоящій изъ сѣрнокислаго барія, взвѣшивался. Полученныя числа соотвѣтствовали при бензопурпуринѣ 4B. — 16,74% барія (вычисл. по формулѣ 16,81%), при бензоазуринѣ 3G. 15,94% (вычисл. по формулѣ 16,14%).

## XV.

Приближаясь теперь къ изложенію теорій процессовъ крашенія упомянемъ, что относительно послѣднихъ въ настоящее время существуютъ слѣдующіе обособленно-важные и характерные взгляды, въ пользу которыхъ, какъ увидимъ ниже, высказывались вполнѣ авторитетные ученые, извѣстные своими трудами въ области практической и теоретической красильной химіи.

1) *Химическая теорія*, которой главные и достойные представители: Knecht, Vignon, Rosenstiehl, Reisse, Nietzki, Gillet и др.

Knecht (1888 — 1889) установилъ, что шерсть при кипяченіи образуетъ ланугиновую кислоту, обладающую способностью давать нерастворимые осадки какъ съ кислотами,



такъ и съ щелочными пигментами (см. выше), кромѣ того, онъ наблюдалъ, что кислые пигменты воспринимаются шерстью въ молекулярныхъ количествахъ.

Vignon (1891) сводитъ все процессы крашенія, какъ для волоконъ животнаго происхожденія, такъ и для такихъ растительнаго —, къ разряду явленій чисто химическихъ. Къ этому выводу онъ пришелъ на томъ основаніи, что шелкъ и шерсть выказываютъ извѣстное сродство къ щелочамъ и кислотамъ, и потому представляютъ собою амидокислоты. Хлопокъ (или собственно целлюлоза) даетъ разныя соединенія химическаго характера, напр., ацетильныя производныя и т. п. (см. выше). При крашеніи субстантивными красками связующимъ звеномъ, будто бы, служитъ азотъ пигмента, благодаря тому обстоятельству, что двѣ единицы сродства пяти-атомнаго азота всегда свободны и могутъ быть насыщены. На основаніи термохимическихъ данныхъ объясняется меньшая реакціонная способность хлопка въ сравненіи съ волокнами животнаго происхожденія. Такъ какъ съ другой стороны все пигменты обладаютъ или кислыми или обоими вмѣстѣ свойствами, и химически индифферентное тѣло не представляетъ собою пигмента въ настоящемъ смыслѣ этого слова, а только окрашенное вещество, то готовая окраска представляетъ собою солеобразное соединеніе.

Nietzki (1890), Rosenstiehl (1894), Reisse (1895) и Gillet (1898) придерживаются химической теоріи главнымъ образомъ при крашеніи животныхъ волоконъ. Nietzki, между прочимъ, утверждаетъ, что шерсть извлекаетъ изъ раствора соль, отчасти цѣликомъ, причемъ металлъ ея присоединяется къ карбоксильной группѣ, а кислотный остатокъ къ амидогруппѣ шерстнаго вещества.

II) Механическая теорія съ представителями Георгиевичомъ, Hwass'омъ, Sponh'омъ и Perger'омъ.

Spohn (1893) и Perger (1894) отрицаютъ возможность химическаго соединенія.

Георгиевичъ (1894 и 1895) сравниваетъ крашение со сгущеніемъ газовъ твердыми тѣлами. Осуществляется крашение во всѣхъ случаяхъ по установленному имъ закону распределенія. Онъ наблюдалъ, что при крашеніи индигокарминомъ и метиленовой синью дѣлящій коэффициентъ (между баркой и волокномъ) представляетъ собою постоянную величину. Противъ химической теоріи онъ приводитъ такіе доводы, что при образованіи окраски не наблюдается молекулярныхъ соотношеній между волокномъ и пигментомъ. Краска на волокнѣ обладаетъ тѣми-же свойствами, что и въ свободномъ видѣ. Химически индифферентныя тѣла также окрашиваются подобно волокну. Образованіе минеральныхъ цвѣтныхъ осадковъ, напр., бистръ, не можетъ быть объяснено химическимъ соединеніемъ съ волокномъ и т. д.

Hwass (1893) объясняетъ крашение частичнымъ притяженіемъ. Краска переходитъ изъ воднаго раствора на волокно по той причинѣ, что частицы его обладаютъ большей силой притяженія къ пигменту чѣмъ вода.

III) Физическая теорія. Представитель Witt (1890) рассматриваетъ крашеніе, какъ образованіе твердыхъ растворовъ. Волокно окрашивается, потому что пигментъ лучше растворимъ въ веществѣ его, чѣмъ въ водѣ. Этимъ объясняется почему спиртъ, напимѣръ, смываетъ фуксинъ съ шерстяного волокна; — именно, потому что пигментъ лучше растворимъ въ спиртѣ, чѣмъ въ веществѣ шерстяного волокна.

IV) Теорія коллоидальныхъ осадковъ. Представитель Krafft (1899). E. Krafft говоритъ, что крашеніе представляетъ собою въ большинствѣ случаевъ образованіе коллоидальныхъ (т. е., липкихъ и постоянныхъ солей) осадковъ внутри и поверхъ волокна. При окраскѣ шерсти или шелка само волокно принимаетъ участіе въ образованіи коллоидальныхъ солей.

V) Смѣшанная теорія. Представители Weber и Gnehm. Weber (1894) рассматриваетъ съ различныхъ точекъ зрѣнія каждый отдѣльный случай крашенія, т. е., онъ

принимаетъ во вниманіе каждый разъ: съ какимъ волокономъ и съ какимъ цвѣтнымъ веществомъ приходится имѣть дѣло. С. О. Weber придерживается того взгляда, что при крашеніи результаты всегда наиболѣе благоприятны въ томъ случаѣ, когда всѣ присутствующія группы, способныя къ образованію лаковъ, именно, — OH, — COOH, — SO<sub>3</sub>H, — NH<sub>2</sub>, насыщены.

Можно вполне присоединиться къ его мнѣнію; именно: — уже то одно обстоятельство, что всякое красящее вещество (не цвѣтное тѣло) должно содержать электропозитивныя и электронегативныя группы указываетъ на невозможность разсматриванія процесса крашенія съ исключительно физической точки зрѣнія.

Weber говоритъ: 1) что шерсть и шелкъ закрѣпляютъ кислые и щелочные пигменты въ видѣ лаковъ. 2) Черный анилинь, азокраски, образованныя на волокнѣ, и т. п. представляютъ собою чисто механическіе осадки. 3) Окраски же субстантивными пигментами представляютъ собою растворы этихъ красящихъ веществъ въ клѣточной жидкости. Сравнительное постоянство въ стиркѣ обуславливается значительной диффузіонной инертностью упомянутыхъ пигментовъ.

Gnehm (1896 и 1898) въ особенности защищаетъ такую посредническую теорію, находя, что процессъ крашенія даже для одного и того-же волокна, однимъ и тѣмъ-же пигментомъ не представляетъ собою однороднаго явленія. Многочисленные факты заставляютъ вѣрить, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ (но отнюдь не во всѣхъ) осуществляется химическое соединеніе между волокономъ и пигментомъ, а въ другихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ чисто механическимъ отложеніемъ цвѣтныхъ соединеній на волокнѣ. Крашеніе растительныхъ волоконъ ни въ коемъ случаѣ нельзя сравнивать съ таковымъ животныхъ —.

Гнемъ и Рѣтели (на основаніи своихъ провѣрочныхъ опытовъ) говорятъ: 1) Процессъ крашенія животныхъ волоконъ сопровождается химическимъ соединеніемъ нѣко-

торой части волокна съ пигментомъ и восприниманіемъ значительныхъ количествъ механически осѣвшаго въ порахъ и на поверхности его красящаго вещества; т. е., здѣсь имѣютъ мѣсто химическія реакціи и механическія силы, иначе, — явленія образованія соли и адсорпціи. Этимъ объясняется возможность удаленія нѣкоторой части пигмента путемъ повторнаго промыванія водою волокна. 2) Сходнымъ образомъ закрѣпляется и протрава, т. е., отчасти химическимъ путемъ и отчасти адсорпціей или осажденіемъ въ порахъ. 3) Окраска протравленныхъ волоконъ шерсти и шелка представляетъ собою образованіе лаковъ, т. е., соединеніе пигментовъ съ протравами, закрѣпленными отчасти химическимъ, отчасти механическимъ образомъ, причемъ волокно можетъ принять участіе въ образованіи сложной соли или же не играть роли въ химическомъ закрѣпленіи образовавшагося лака.

Иначе относится растительное волокно: 1) Протрава закрѣпляется исключительно механически, образуя нерастворимое соединеніе внутри и на поверхности волокна. 2) Окраски протравленнаго волокна представляютъ собою лаки, т. е., соединенія между пигментомъ и механически закрѣпленнымъ осадкомъ протравы; иначе, — образуется химическое соединеніе, въ которое, однако, не включается волокно. 3) Апокраски, проявленные на волокнѣ, представляютъ собою цвѣтные порошки, застрявшіе механически въ капиллярахъ волокна. 4) При крашеніи индигомъ и основными субстантивными красками для хлопка можно принять (по Георгіевичу), что эти пигменты адсорбируются волокнами. 5) При крашеніи прямыми бензидиновыми красками можно принять (по Веберу), что эти пигменты растворяются въ клеточной жидкости хлопка, и болѣе постоянны въ стиркѣ благодаря незначительной диффузионной скорости.

Что касается до бѣлковыхъ веществъ, то и тутъ различаютъ нѣсколько теорій крашенія, изъ которыхъ самыя главныя: механическая и химическая.

Представителемъ механической теоріи является А. Fischer, который отрицаетъ возможность какого бы то ни было химическаго соединенія между бѣлкомъ и пигментомъ и признаетъ, что крашеніе осуществляется исключительно по физическимъ законамъ. Нуклеиновой кислотѣ онъ приписываетъ только „кажущуюся базофилю“ (т. е., кажущееся предпочтеніе къ основаніямъ) и говоритъ, что при взаимодѣйствіи этой кислоты съ основными пигментами (сафраниномъ, метиль-фіолетовой и т. д.) не наступаетъ химическаго соединенія, хотя осадки и образуются. Образование осадковъ при взаимодѣйствіи 1% раствора серумъ-альбумина съ большинствомъ основныхъ пигментовъ А. Fischer объясняетъ простымъ высаливаніемъ бѣлка, такъ какъ серумъ-альбуминъ „ацидофиль“ (предпочитатель кислотъ) и не можетъ поэтому соединяться со щелочными красками. Fischer прибавляетъ къ тому-же, что и съ кислыми пигментами серумъ-альбуминъ не даетъ химич. соединеній.

Zacharias является также противникомъ химической теоріи. Онъ говоритъ, что образование осадковъ при сливаніи растворовъ пигментовъ съ (напр.) уксуснокислымъ растворомъ альбумина зависитъ отъ створаживанія альбумина. По его опытамъ оказалось, что пигментъ задерживается въ томъ же видѣ, въ какомъ онъ былъ въ растворѣ, въ извѣстномъ количествѣ, которое можно, смотря по обстоятельствамъ, удалить промывкой.

Представителемъ химической теоріи является М. Heidenhain. Онъ признаетъ за бѣлками кислото-основную природу и говоритъ такъ: „Если мы приведемъ во взаимодѣйствіе растворъ кислой или щелочной краски съ растворомъ бѣлка, то несомнѣнно, при извѣстныхъ условіяхъ, должна наступить химическая реакція. Кислый или щелочной пигментъ, т. е., ароматическій комплексъ, содержащій кислоты или основныя боковыя цѣпи (или обѣ группы вмѣстѣ) находится въ соедѣствѣ съ бѣлкомъ, молекула котораго также разносторонне способна къ химическимъ реакціямъ благодаря присутствію кислыхъ и основныхъ группъ; — на

какомъ же основаніи напередъ исключаютъ возможность осуществленія химическаго соединенія? Такъ какъ ткани животнаго тѣла представляютъ собою не только что химическія, но и физическія тѣла, и то-же самое можно сказать относительно пигментовъ и ихъ растворовъ, то нельзя, конечно, придерживаться во всѣхъ случаяхъ одной химической теоріи; — но всегда можно говорить относительно общаго, вездѣ проявляющагося, сродства этихъ тканей къ пигментамъ.“

Возражая А. Fischer'у — М. Heidenhain говоритъ, что на самомъ дѣлѣ нуклеиновая кислота окрашиваетъ въ красный цвѣтъ лакмусовую бумажку, даетъ соли со щелочными металлами, щелочными землями и амміакомъ. Пикриновая кислота, фенициново-сѣрная кислота и свободная кислота нафтоловой желтой осаждаютъ яичный бѣлокъ и даютъ съ нимъ окрашенные ацидъ-альбумины. Подкисленіе (уксусной кислотой) кислыхъ красокъ необходимо въ виду того, что они встрѣчаются въ продажѣ въ видѣ натровыхъ солей. Кислоту прибавляютъ осторожно, такъ какъ цѣль прибавки состоитъ только въ томъ, чтобы освободить пигментную кислоту и удалить натрій; послѣ этого и осаждаются окрашенные ацидъ-альбумины.

## XVI.

Присоединяясь вполне ко взглядамъ Гнема и Рѣтели (послѣ тщательныхъ провѣрокъ многихъ опытовъ крашенія, а также физическихъ и химическихъ свойствъ волокнистыхъ веществъ (растительнаго и животнаго происхожденія) и пигментовъ) я, быть можетъ и пристрастно, склоненъ объяснять всѣ процессы крашенія именно такой посреднической теоріей. Отношенія красящихъ веществъ къ волокнамъ, свойства тѣхъ и другихъ настолько разнообразны, что рѣшительно невозможно объяснить всѣхъ явленій од-

ной какой либо теоріей. Да въ этомъ и нѣтъ нужды, потому что дѣйствительно процессы крашенія не представляютъ собою однороднаго явленія. Объясненія будутъ вполне основательными, а не выжатыми или подтасованными, если отдать справедливость правотѣ и фактичности отдѣльныхъ наблюденій, вспомнить свойства животныхъ волоконъ, допускающія и адсорпцію и химическое соединеніе, нейтральность растительныхъ волоконъ (исключая джута, котораго свойства зависятъ отъ присутствія инкрустирующихъ веществъ) и отбросить часто явно пристрастную защиту признаваемой теоріи тѣмъ или другимъ лицомъ, которое, нашедши дѣйствительную ошибку опыта своего противника и подкрѣпивъ свой взглядъ новымъ вѣрнымъ опытомъ, не прикладываетъ извѣстной теоріи лишь къ данному случаю, а обобщаетъ ее для всѣхъ случаевъ, заставляя иногда новымъ и лишь частнымъ доводомъ замолчать на время своего противника, пока тотъ не найдетъ новаго частнаго случая. Можно съ увѣренностью сказать, что осуществленіе окраски во многихъ случаяхъ (но отнюдь не во всѣхъ) имѣетъ связь съ одной стороны съ кислыми или основными свойствами пигмента, а съ другой стороны съ кислотоосновными свойствами животнаго волокна. Многіе факты, о которыхъ будетъ упомянуто ниже, говорятъ за то, что соединеніе пигмента съ нѣкоторой частью животнаго волокна представляетъ собою ничто иное какъ солеобразное соединеніе.

Если разсматривать вообще всѣ цвѣтныя соединенія, то прійдется убѣдиться, что настоящими пигментами (т. е. тѣлами, которымъ, кромѣ собственнаго цвѣта, присуще еще свойство сообщать окраску волокну) можно назвать только такія изъ нихъ, которыя обладаютъ болѣе или менѣе ясно выраженными кислыми или основными свойствами, обусловленными присутствіемъ кислыхъ или основныхъ группъ. (См. выше). Что присутствіе таковыхъ дѣйствительно обуславливаетъ сродство пигмента къ животному волокну видно изъ того, что нейтральное окрашенное тѣло не соединяется

съ упомянутымъ волокномъ. Для примѣра возьмемъ ацобензолъ (хромогенъ), который представляетъ собою цвѣтное тѣло (краснаго цвѣта), но такъ какъ оно вполнѣ нейтрально, то растворъ его только пропитываетъ жив. волокно, но быстро и вполнѣ удаляется промывкой. Чтобы такое тѣло осталось на волокнѣ его нужно чѣмъ нибудь закрѣпить, скажемъ, — альбуминомъ. (Порошокъ сухого ацобензола можно смѣшать съ альбуминовой загусткой, набить на ткань и запарить). Если же ввести въ бензойное ядро ацобензола сульфо-, карбоксильную-, гидроксильную- или амидо-группы, то такое тѣло становится пигментомъ, извлекается жив. волокномъ изъ раствора и прочно закрѣпляется на послѣднемъ безъ всякихъ прибавокъ. Хлопокъ же не окрашивается ни тѣмъ ни другимъ соединеніемъ: все воспринятое количество быстро вымывается. Для того чтобы окрасить нейтральнымъ тѣломъ всегда прибѣгаютъ либо къ закрѣпительямъ, либо къ окольнымъ путямъ. Напр., чтобы окрасить въ кубовый цвѣтъ, — индиго переводятъ въ растворимое лейкосоединеніе путемъ возстановленія, пропитываютъ растворомъ его волокно, затѣмъ окисляютъ на воздухѣ, и возобновленное синее индиго механически пристаеъ къ волокну въ порахъ и на поверхности его. Если же индиго осульфурировать, то жив.волокно начнетъ извлекать его изъ раствора безъ дальнѣйшихъ манипуляцій.

Почему же шерсть и шелкъ извлекаютъ и закрѣпляютъ сами собою пигментъ изъ раствора, между тѣмъ какъ хлопокъ не извлекаетъ и не закрѣпляетъ самъ собою того-же красящаго вещества изъ того-же раствора? Вспомнимъ все то, что было сказано относительно шерсти, шелка и хлопка. Такъ какъ синтезъ пока невозможенъ, то мы можемъ составить себѣ представленіе относительно структуры животныхъ волокнистыхъ веществъ только путемъ анализа или расщепленія молекулы (не забывая къ тому-же, что изолировать интересующія насъ вещества въ чистомъ видѣ тоже невозможно вслѣдствіе непостоянства и быстрого разложенія); и вотъ изслѣдованія показали съ достаточной степенью



убѣдительно, что животныя волокна представляютъ собою тѣла съ довольно ясно выраженными химическими свойствами амидокислотъ. Что въ крашеніи не наблюдается соединеній въ опредѣленныхъ пропорціяхъ, — характерныхъ для химическихъ соединеній, можно объяснить тѣмъ обстоятельствомъ, что, по изслѣдованіямъ Кнехта, ланугиновая кислота (играющая роль протравы, такъ какъ она образуетъ нерастворимые осадки со всѣми настоящими пигментами изъ ихъ растворовъ) (см. выше) образуется при операціяхъ крашенія лишь постепенно въ переменномъ количествѣ. На холоду же пигменты извлекаются шерстью и шелкомъ по той причинѣ, что какъ то, такъ и другое волокно уже претерпѣло, до нѣкоторой степени, желанное измѣненіе во время операцій подготовокъ, т. е., мойки, выварки и т. д. Растительныя волокна, напр., хлопокъ, ленъ, пенька (или собственно ихъ главная составная часть — целлюлоза выражаютъ химическія свойства слабо (см. выше) или почти совсѣмъ не выражаютъ, такъ какъ целлюлоза не представляетъ собою ни кислоты, ни основанія, а скорѣе ужъ выказываетъ спиртовья функціи. Химическія же свойства (т. е., способность къ реакціямъ соединенія или разложенія) становятся замѣтными лишь тогда, когда мы сообщимъ ей кислотныя или основныя свойства, переводя въ оксицеллюлозу, гидроцеллюлозу, нитроцеллюлозу или вводя амміакъ (см. патентъ Касселла). Въ противоположность животному волокну (окрашивающемуся въ большинствѣ случаевъ непосредственно) хлопокъ нуждается въ протравахъ, т. е., веществахъ, образующихъ химическія нерастворимыя соединенія съ пигментами. Если джутъ (растительное волокнистое вещество) не нуждается въ протравахъ при крашеніи основными красками, то это происходитъ по той причинѣ, что въ составъ его входитъ вещество, близко стоящее по свойствамъ къ дубильной кислотѣ (бастоза, называемая остаткомъ дубильнаго вещества), которая, какъ извѣстно, даетъ осадки (т. е. химическія соединенія) со всѣми щелочными пигментами. Если и образовался классъ непосредственно красящихъ

(субстантивныхъ) пигментовъ, то они также окрашиваютъ хлопчатобум. волокно не давая химическаго соединенія съ целлюлозой (см. выше опыты Гнема). Сравнительное же постоянство зависитъ отъ другихъ причинъ, относительно которыхъ упоминалось выше и будетъ еще говоритья ниже. Слѣдуетъ сознаться, что причина относительной прочности еще не выяснена съ достаточной степенью убѣдительности, но это во всякомъ случаѣ не должно подрывать довѣрїя къ тому, что извѣстно уже болѣе достовѣрно, выработано и провѣрено. Это одинъ изъ тѣхъ вопросовъ, относительно которыхъ приверженцы чисто химической теорїи и приверженцы чисто механической теорїи могутъ спорить (пока еще) безъ конца. Невозможно оставить въ сторонѣ и физическую разницу въ строенїи и свойствахъ шерсти, шелка и хлопка. Шерсть и шелкъ сильно гигроскопичны; они разбухаютъ въ теплой жидкости благодаря чешуйчатости, пористости, тягучести, рыхлости или многоволокиности (шелкъ) ихъ волосковъ или нитей; они легко проницаемы по всему своему поперечнику жидкостями и растворами солей или пигментовъ и т. д. Хлопокъ менѣе гигроскопиченъ, представляетъ собою трубочку, стѣнки которой весьма плотны (хотя и тонки) и менѣе проницаемы для растворовъ.

И такъ, на основанїи всего вышеприведеннаго можно сказать довольно увѣренно, что крашенїе животнаго волокна (настоящими пигментами) не представляетъ собою чисто химическаго или чисто механическаго процесса, но такое осуществляется вслѣдствїе совмѣстнаго дѣйствїя химическихъ реакцій и явленїй адсорпціи. Прибавимъ еще, что если мы пропитаемъ хлопчатобумажное волокно растворомъ бѣлка и запаримъ (при этомъ бѣлокъ створаживается и дѣлается нерастворимымъ), то такое волокно относится къ растворамъ солей и пигментовъ какъ и животное волокно, т. е., подобно шерсти или шелку. Если-бы только намъ удалось приготавливать синтетическимъ путемъ большїя количества какихъ бы то ни было видоизмѣненїй бѣлковыхъ веществъ и фабричный способъ давалъ-бы достаточно дешевый про-

дуктъ (равно: если-бы удалось удешевить тотъ альбуминъ, который мы добываемъ изъ крови, яицъ и т. д.), то мы имѣли-бы цѣнную, общую для всѣхъ пигментовъ, протраву для хлопка, процессы протравленія и крашенія значительно-бы упростились; металлическія протравы остались бы тогда необходимыми только для протравочныхъ пигментовъ. Шерсть прочно соединяется съ протравочными пигментами (ализариномъ и пр.), но окрашивается въ непріятный цвѣтъ, — яркіе же лаки (наприм., красный представляетъ собою глиноземное соединеніе ализарина) получаютъ только съ металлическими солями; то-же самое наблюдается и съ бѣлкомъ; вотъ почему шерсть нуждается иногда въ протравѣ, и—почему при крашеніи хлопка протравочными пигментами примѣненіе бѣлка вмѣсто ходовыхъ протравъ оказалось бы неумѣстнымъ. Къ сожалѣнію всѣ усилія ученыхъ получить искусственнымъ путемъ (т. е., безъ содѣйствія жизненныхъ процессовъ) бѣлковыя вещества изъ небѣлковыхъ веществъ не увѣнчались успѣхомъ, и результаты опытовъ привели только къ тому убѣжденію, что вопросъ этотъ еще долго останется нерѣшеннымъ. Главное затрудненіе при всѣхъ изслѣдованіяхъ состоитъ въ легкой измѣняемости бѣлка, такъ что никогда нельзя быть вполнѣ убѣжденнымъ, что удалось извлечь тѣло однородное, опредѣленнаго состава, а не продуктъ разложенія или смѣсь нѣсколькихъ веществъ. Чрезвычайное сходство свойствъ различныхъ бѣлковъ, если бы даже и не приходилось бороться съ ихъ чрезвычайнымъ непостоянствомъ, дѣлаетъ невозможнымъ изолированіе одного вида отъ другого и установленіе точной химической формулы. О таковой можно судить по продуктамъ расщепленія (см. выше) и прити къ заключенію, что по своему строенію бѣлковая частица представляетъ собою смѣсь амидокислотъ, изъ которыхъ большая часть относится къ алифатическому (жирному) ряду соединеній, а меньшая — ароматическому —. (Слѣдуетъ упомянуть, что Бертелло получилъ вещество, которое даетъ нѣкоторыя реакціи, сходныя съ таковыми бѣлковыхъ веществъ.

Именно, онъ показалъ, что растворъ сахара, при пропусканиі тихаго разряда электричества, поглощаетъ азотъ воздуха, при этомъ образуются весьма сложныя азотистыя вещества, напоминающія бѣлокъ).

Въ одной изъ своихъ публикацій Dr. Carl Otto Weber (Färb. Ztg. 1894/5 Heft 8) говоритъ, что проблему прочнаго закрѣпленія на хлопкѣ бензидиновыхъ и кислыхъ пигментовъ можно разрѣшить въ томъ случаѣ, когда мы найдемъ тѣло, которое бы могло давать такія же прочныя соединенія (лаки) съ ихъ сульфогруппой какъ таннинъ съ амидогруппой или глиноземъ съ ортодигидроксильной группой соответствующихъ пигментовъ. Какъ извѣстно неорганическіе образователи лаковъ не въ состояніи давать съ сульфогруппой соединеній, сходныхъ по своей прочности съ двойными лаками таннина — сурьмы — или глинозема — извести. То обстоятельство, что все безъ исключенія сульфурированныя пигменты представляютъ собою краски для шерсти, и прочность окраски обуславливается образованіемъ (лака) соединенія между шерстнымъ веществомъ и сульфогруппой кислаго пигмента, ясно указываетъ на тотъ классъ тѣлъ, среди которыхъ кроется этотъ общій образователь лаковъ. Именно: желательно тщательное изслѣдованіе протеидовъ, такъ какъ они обуславливаютъ образованіе лаковъ съ кислыми группами. Не только животныя бѣлки, но и таковыя растительнаго царства обладаютъ способностью образовать лаки; это доказывается, во первыхъ, тѣмъ, что невываренный хлопокъ окрашивается прочнѣе бензидиновыми пигментами, чѣмъ вываренный, — во вторыхъ, тѣмъ, что при крашеніи невывареннаго хлопка (напр., бензопурпуриномъ) въ баркѣ осѣдаетъ нерастворимый иль. Анализъ этого ила привелъ къ тому, что онъ, какъ будто, представляетъ собою растительно-бѣлковый лакъ (химич. соединеніе бѣлка съ пигментомъ).

Тотъ фактъ, говоритъ далѣе O. Weber, что ланугиновая кислота, получаемая изъ извѣстныхъ протеидовъ, въ состояніи образовать превосходныя лаки съ карбоксилиро-

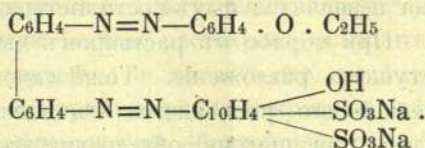
ванными или сульфурированными пигментами, да и вообще вся практика крашенія шерсти и шелка, врядъ-ли допускають сомнѣніе въ томъ, что общій пригодный образователь лаковъ для всѣхъ сульмо-пигментовъ долженъ представлять собою: либо тѣло, родственное альбуминамъ или протеидамъ, либо органическое основаніе или амидокислоту вродѣ ланугиновой кислоты. Веберъ выражаетъ — убѣжденіе, что выдающаяся прочность діаминовыхъ и бензидиновыхъ пигментовъ, набитыхъ съ альбуминовой загусткой на хлопчатобумажную ткань, обусловливается не только покрываніемъ красящаго вещества створожившимся альбуминомъ, но и тѣмъ, что или самъ альбуминъ, или его продукты разложенія (образовавшіеся при запариваніи) вступаютъ въ химическое соединеніе съ пигментомъ. Что продукты расщепленія альбуминовъ дѣйствительно образуютъ нерастворимые осадки (лаки) съ кислыми пигментами и что соединеніе происходитъ съ сульфогруппой, то Веберъ доказалъ это опытами съ мяснымъ пептономъ.

Мнѣ лично кажется, что если удастся доказать фактъ осуществленія химическаго соединенія между химически активными пигментами и бѣлковыми веществами или ихъ продуктами расщепленія, могущими образоваться во время процесса взаимодѣйствія или манипуляцій, то вопросъ о томъ какой теоріи слѣдуетъ придерживаться при объясненіи способовъ крашенія животныхъ волоконъ будетъ почти рѣшенъ. Шерсть принадлежитъ къ ближайшимъ производнымъ альбуминовъ — альбуминоидамъ и даетъ тѣ-же продукты разложенія что и бѣлокъ; разница состоитъ только въ томъ, что шерсть болѣе упорно сопротивляется дѣйствию различныхъ химическихъ веществъ, и волокно разлагается не все цѣликомъ, а только отчасти. Если мы смѣшаемъ съ альбуминовой загусткой химически безразличное тѣло, то (ни при какихъ условіяхъ, имѣющихъ мѣсто при процессахъ крашенія и набиванія) о химическомъ соединеніи не можетъ быть и рѣчи; — если-же мы будемъ имѣть дѣло съ пигментомъ, содержащимъ химически-актив-

ныя группы, то при (допустимъ) запариваніи *возможно, но не обязательно*, химическое соединеніе пигмента съ альбуминомъ или его продуктами разложенія. Процессъ свертыванія альбумина и механическаго закрѣпленія красильнаго вещества наступаетъ слишкомъ быстро для того, чтобы могло осуществиться химическое соединеніе между тѣлами, обладающими такими слабыми химически активными свойствами, какими представляются бѣлки или ихъ продукты разложенія, и пигментами. Но ниже я укажу на цѣлый рядъ опытовъ, доказывающихъ, что при извѣстныхъ условіяхъ (температуры, концентраціи, прибавокъ, продолжительности и пр.) возможно химическое соединеніе между упомянутыми компонентами. Поэтому не смотря на ироническія замѣчанія многихъ приверженцевъ *чисто* механической теоріи крашенія, отрицающихъ убѣдительность такого довода, какъ подкрѣпляющаго смѣшанную (химико-механическую) теорію, я все таки приведу нѣкоторые опыты вполне авторитетныхъ лицъ: Dr. Carl Otto Weber и Prof. Dr. Martin Heidenhain'a.

## XVII.

Dr. C. O. Weber изучалъ соотношенія между продуктами измѣненія и расщепленія альбумина и пигментами. Онъ выбралъ сначала для своихъ опытовъ діаминъ шарлахъ В. (Cassella) (Färber Zeitung 1894/5. Heft 8).



Эта краска удобна тѣмъ, что она легко и вполне растворяется въ водѣ, растворъ не мутнѣетъ при охлажденіи, и не наблюдается образованія осадка послѣ приливанія кислоты. Такія свойства устраняютъ разногласія по поводу причинъ, могущихъ вызвать образованіе осадка. Слѣдуетъ,

кромѣ того, обратить вниманіе на то обстоятельство, что названный пигментъ навѣрняка не содержитъ ни одной группы, образующей лакъ, кромѣ обѣихъ сульфогруппъ. Веберъ доказалъ, что нафтоль — гидроксиль, переходя въ нафтоль — сульфокислоты теряетъ способность образовывать лаки. Что касается до феноль-гидроксила, входящаго въ составъ формулы діаминъ-шарлаха В, то его (возможная) способность къ образованію лаковъ уничтожена переводомъ гидроксильной группы въ этоксильную.

Если прибавить къ холодному прозрачному раствору діаминъ-шарлаха В раствора яичнаго бѣлка или кровяного альбумина, то при достаточной концентраціи обоихъ растворовъ выдѣляется тотчасъ-же, а при нѣкоторомъ разбавленіи спустя извѣстное время, болѣе или менѣе густой осадокъ. Осадокъ слизистаго характера, и поэтому его трудно отфильтровать. Полнаго осажденія на холоду всего количества пигмента едва-ли можно достигнуть, и во всякомъ случаѣ для этого-бы потребовался большой избытокъ альбумина; если-же мы нашу смѣсь (съ небольшимъ излишкомъ бѣлка), при постоянномъ помѣшиваніи, нагрѣемъ до 80°C, то весь пигментъ выпадетъ въ видѣ альбуминоваго лака мелкими хлопьями роскошнаго краснаго какъ киноваръ цвѣта. Этотъ лакъ легко отфильтровать, и соединеніе настолько прочно, что при обрабатываніи холодной или кипящей водой не удастся извлечь ни слѣда чистаго пигмента; но, какъ и слѣдовало ожидать, этотъ лакъ обладаетъ весьма незначительнымъ постоянствомъ по отношенію къ мылу. При обработкѣ растворомъ мыла (10:1000) при 50°C наступаетъ разложеніе. Тоже самое можно сказать относительно его постоянства къ щелочамъ: даже амміакъ и углекислыя щелочи обусловливаютъ распаденіе лака при умѣренномъ нагрѣваніи. Однако, первоначальный лакъ образуется вновь при подкисленіи до нейтральной реакціи раствора разложившагося лака. При высушиваніи (безразлично: при 80°C на воздушной или водяной банѣ или при обыкновенной температурѣ надъ хлористымъ каль-

ціемъ или сѣрной кислотой въ вакуумѣ) объемъ лака значительно уменьшается; въ концѣ концовъ получается роговая масса, которая окрашена въ густой шарлахово-красный цвѣтъ. Масса эта легко растирается въ порошокъ. Высушенный лакъ, даже при продолжительномъ кипяченіи съ водою, набухаетъ только весьма незначительно, и сама вода остается абсолютно безцвѣтной. Прочность такого лака сильнѣе и по отношенію къ щелочамъ. Растворъ мыла даже при  $80^{\circ}\text{C}$  совершенно не дѣйствуетъ на него, и только спустя продолжительное время жидкость начинаетъ окрашиваться въ красный цвѣтъ. Разбавленные растворы углекислыхъ щелочей тоже не дѣйствуютъ даже при температурѣ кипѣнія. Но растворы ѣдкихъ щелочей разрушаютъ лакъ довольно быстро уже при  $70^{\circ}\text{C}$ .

Слѣдуетъ подчеркнуть то обстоятельство, что полученный лакъ не представляетъ собою тѣла однороднаго состава и даже не однородную смѣсь собственно лака со створоженымъ альбуминомъ. По всей вѣроятности, при нагрѣваніи смѣси растворовъ пигмента и альбумина, выдѣляющийся лакъ обволакивается створоживающимся излишкомъ альбумина, такъ какъ густота окраски конечнаго продукта зависитъ отъ количества примѣнявшагося бѣлка. Можно, конечно, на основаніи этого предположить, что полученные осадки вообще не представляютъ собою лаковъ въ полномъ смыслѣ этого слова, но состоятъ изъ частицъ краски, заклеенныхъ створожившимся альбуминомъ. Такое предположеніе разрушается слѣдующимъ опытомъ. Если подкислить холодную смѣсь растворовъ пигмента и альбумина уксусной кислотой, то тотчасъ-же выдѣляется осадокъ, окрашенный въ яркій шарлахово-красный цвѣтъ; жидкость при этомъ почти совсѣмъ обезцвѣчивается. Такъ какъ ни пигментъ (діаминъ-шарлахъ В.) ни бѣлокъ не даютъ осадковъ съ уксусной кислотой, то таковой долженъ представлять собой альбуминовый лакъ пигмента въ чистомъ видѣ. При нагрѣваніи на водяной банѣ хлопья осадка становятся постепенно мельче, приближаясь къ виду порошка; конечный

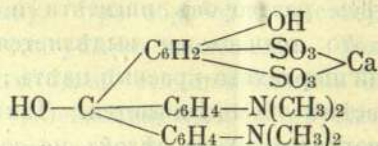


продуктъ окрашенъ въ особенно красивый цвѣтъ. Только при достаточномъ излишкѣ уксусной кислоты можно быть увѣреннымъ, что полученный лакъ не содержитъ створоженнаго альбумина. Во всякомъ случаѣ осадокъ слѣдуетъ отфильтровать и промыть теплой водой до нейтральной реакціи; слипшихся на фильтрѣ частицъ, какъ это бываетъ при осадкѣ, содержащемъ свободный створожившійся альбуминъ, въ этомъ случаѣ не замѣчается. Химическія свойства чистаго лака, въ особенности его постоянство къ щелочамъ, весьма мало отличаются отъ таковыхъ лака, содержащаго свободный альбуминъ.

Сходнымъ образомъ приготавливаются и другіе альбуминовые лаки со всѣми субстантивными —, сульфурированными щелочными—, ацо- и сульфурированными нитро-пигментами.

Всѣ безъ исключенія альбуминовые лаки выказываютъ гораздо большее свѣтопостоянство, чѣмъ соотвѣтственные баритовые лаки. Слѣдуетъ еще обратить вниманіе на то обстоятельство, что многіе пигменты, напр., кристаль-понсо, патентная синяя, нафтоловая синяя, нафтоловая желтая и др., которые не осаждаются солями барія (ихъ лаки получаютъ, да и то не всегда, лишь окольнымъ путемъ), даютъ съ альбуминами превосходные лаки.

Разсмотримъ теперь опыты Вебера съ альбуминомъ и пигментами, которые рядомъ съ сульфогруппами содержатъ и другія группы, образующія лакъ. Если прибавить къ раствору пигментной синей В. (Meister Lucius & Brüning)



раствора альбумина, то оказывается, что даже при большомъ излишкѣ такового нельзя добиться полнаго осажденія пигментнаго лака. Послѣ фильтрованія такой смѣси — въ фильтратѣ обнаруживаются и пигментъ и альбуминъ въ

несоединившемся состояніи. Во всякомъ случаѣ образованіе лака очевидно, такъ какъ при сливаніи упомянутыхъ, совершенно прозрачныхъ, растворовъ наблюдается сильное помутнѣніе смѣси. Послѣ прибавки нѣсколькихъ капель уксусной кислоты муть исчезаетъ совершенно (растворъ прозраченъ), но при нагрѣваніи на 80—90°С выдѣляются мельчайшіе хлопья альбуминового лака, окрашенные въ великолѣпный цвѣтъ; — пигментъ — весь въ осадкѣ до малѣйшаго слѣда. Возникаетъ вопросъ: какая изъ активныхъ группъ вступаетъ въ реакцію? Весьма возможно, что участіе въ образованіи лака принимаютъ одновременно какъ сульфо-, такъ и амидо-группы даннаго пигмента. Подтвержденіе такого предположенія мы находимъ въ томъ фактѣ, что извѣстные типичные образователи лаковъ: съ сульфогруппой — хлористый барій и съ амидогруппой — таннинъ, — не даютъ порознь осадковъ (лаковъ) съ растворомъ патентной синей. Кромѣ того, если-бы альбуминовый лакъ содержалъ свободную амидогруппу, то при обработкѣ такового дубильной кислотой несомнѣнно произошло-бы химическое соединеніе между лакомъ (въ свободной амидогруппѣ) и танниномъ, а этого не замѣчается. (Если-бы оставалась свободной амидогруппа, то, послѣ присоединенія таннина, цвѣтъ лака принялъ-бы зеленоватый оттѣнокъ, но онъ остается безъ измѣненія); съ другой стороны, если-бы альбуминовый лакъ содержалъ свободную сульфогруппу, то невозможно-бы было объяснить его абсолютную нерастворимость. Слѣдуетъ замѣтить, что даже такой сильный образователь лаковъ (съ амидогруппой) какъ таннинъ совершенно не осаждаетъ патентной синей. Изъ этого Веберъ заключаетъ, что альбуминъ относится къ сульфурированнымъ амидопигментамъ какъ *шерсть*; другими словами: альбуминъ, подобно шерсти, образуетъ съ пигментами лаки, причемъ химическое соединеніе происходитъ одновременно съ сульфо- и амидогруппами.

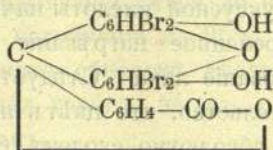
И такъ, самый фактъ образованія лака діаминъ-шарлаха устраняетъ всякое сомнѣніе въ томъ, что при его



лаковъ сульфокислотныхъ пигментовъ: въ особенности первые отличаются своимъ постоянствомъ къ мылу.

Веберъ считаетъ, что такимъ образомъ способность альбумина къ образованію лаковъ (подобно шерсти) съ амидо-группой основныхъ пигментовъ вполне доказана, и что, кромѣ того, нельзя также сомнѣваться въ способности альбумина образовать лаки съ сульфурированными красильными основаніями, причемъ въ соединеніе вступаютъ равно кислыя и основныя группы пигмента. Слѣдуетъ, однако, прибавить, что хотя альбуминовые лаки основныхъ пигментовъ и обладаютъ выдающейся яркостью цвѣтовъ, но уступаютъ въ стойкости танниновымъ лакамъ тѣхъ же пигментовъ; именно: постоянство танниновыхъ лаковъ повышается послѣ обработки сурьмянокислыми солями (образуется двойной лакъ); — аналогичныхъ-же средствъ для повышенія постоянства альбуминовыхъ лаковъ щелочныхъ красокъ — пока не имѣется. Что касается до разницы въ оттѣнкахъ между дубильнокислыми — и альбуминовыми лаками одного и того-же пигмента, то таковая довольно значительна, и вполне сходна съ той разницей въ цвѣтахъ, которая наблюдается при окрашиваніи однимъ и тѣмъ-же пигментомъ шерсти и хлопка. Какъ извѣстно, эта разница во многихъ случаяхъ весьма велика.

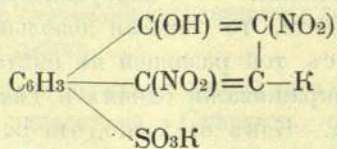
Послѣ этого Веберъ перешелъ къ пигментамъ, которыхъ способность къ образованію лаковъ зависитъ отъ присутствія гидроксильныхъ группъ. Онъ началъ съ эозина G. G. F (C).



Къ раствору 10 гр. альбумина въ 500 к/ст. воды прибавлялся растворъ 1 гр. эозина G. G. F (Cassella) въ 1 к/ст. воды. Образованія осадка не наблюдалось. Послѣ прибавки уксусной кислоты смѣсь мутнѣла, окраска становилась ярче,

— отфильтровать-же ничего не удалось. При нагреваніи на водяной банѣ до 75°C растворъ еще прозраченъ, при 85°C растворъ сильно мутнѣеть, и при 85 — 90°C быстро выдѣляется альбуминовый лакъ эозина, причемъ связывается абсолютно все наличное количество послѣдняго. Такое явленіе полного осажденія эозина (фильтратъ совершенно безцвѣтенъ) тѣмъ болѣе замѣчательно, что послѣдній съ большимъ трудомъ (и то не всегда) образуетъ осадки съ неорганическими солями (это не относится, какъ извѣстно, къ солямъ тяжелыхъ металловъ).

Если пигментъ содержитъ только одну гидроксильную группу, то необходимо еще присутствіе нитро-группъ, чтобы такой пигментъ могъ образовывать лаки вообще, а альбуминовые въ особенности. Вообще можно сказать, что нитропигменты и ихъ сульфокислоты мало пригодны для приготовленія лаковъ;—тѣмъ болѣе поэтому замѣчательно, что нафтоловая желтая S,

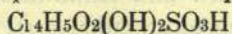


которая въ этомъ отношеніи наименѣе удобна, легко образуетъ съ альбуминомъ лаки, окрашенные въ роскошный яркій цвѣтъ. Правда, — смѣсь холодныхъ растворовъ этого пигмента и альбумина остается вполне прозрачной, но при подливаніи уксусной кислоты начинаетъ выдѣляться осадокъ, а кратковременное нагреваніе на водяной банѣ заканчиваетъ образованіе лака. Слѣдуетъ обратить вниманіе и на то обстоятельство, что цвѣтъ альбуминового лака нафтоловой желтой абсолютно сходенъ съ оттѣнкомъ, который пріобрѣтаетъ шерсть послѣ окрашиванія тѣмъ-же пигментомъ. Неорганическіе образователи лаковъ даютъ съ нафтоловой желтой лаки, обладающіе неприятнымъ буроватымъ и оранжевымъ тономъ.

Затѣмъ Веберъ разбираетъ вопросъ относительно того: какъ относится альбуминъ къ тѣламъ, обладающимъ сульфо- и ортодигидроксильными группами. На основаніи предыдущихъ опытовъ, можно съ увѣренностью сказать, что сульфогруппа участвуетъ въ образованіи лака, но отношеніе ортодигидроксильныхъ группъ къ альбумину придется изслѣдовать.

Какъ извѣстно обыкновенная ализариновая гуща нерастворима въ водѣ, поэтому возможны заблужденія при опытахъ образованія альбуминъ — ализарата, чтобы устранить такую возможность, — слѣдуетъ работать съ такимъ ализариномъ, который растворялся-бы въ водѣ, а не осаждался послѣ прибавки уксусной кислоты. Уксусная кислота необходима для того, чтобы устранить возможность створаживанія бѣлка при кипяченіи. Такіе (но только весьма разбавленные) растворы можно получить посредствомъ подкисленія уксусной кислотой щелочныхъ (лучше всего амміачныхъ) растворовъ ализарина. Если растворить ализаринъ въ растворѣ буры, то даже большой излишекъ уксусной кислоты не даетъ осадка. Только въ томъ случаѣ, когда концентрація раствора черезъ-чуръ велика, то, послѣ подбавленія уксусной кислоты, выдѣляется вполнѣ прозрачный студень янтарно-желтаго цвѣта; изъ этого студня, спустя долгое время, начинаютъ выдѣляться хлопья ализарина. При подбавленіи, приготовленнаго такимъ образомъ, раствора ализарина къ раствору альбумина, образовавшаяся смѣсь остается прозрачною; измѣненія не наблюдается и при нагрѣваніи смѣси до кипѣнія; даже послѣ продолжительнаго нагрѣванія на  $96^{\circ}\text{C}$  не было замѣтно ни слѣда осадка. Такимъ образомъ дѣлается очевиднымъ, что ортодигидроксильная группа не въ состояніи образовывать лака съ альбуминомъ.

Отношеніе сульфокислоты ализарина (ализарина S)



къ альбумину является въ особенности интереснымъ. Присутствіе сульфогруппы въ молекулѣ пигмента, конечно,

исключаетъ сомнѣніе въ возможности образованія альбуминового лака; ортодигидроксильная группа остается свободной (такъ какъ, по только что приведенному опыту, чистый ализаринъ не въ состояніи образовать лака съ альбуминомъ), т. е., способной къ образованію лака. Слѣдовательно, можно предположить, что альбуминовый лакъ сульфоализарина долженъ относиться къ образователямъ лака какъ обыкновенный ализаринъ.

При вливаніи буровато-желтаго раствора ализарина S въ растворъ альбумина осадка не образуется, но смѣсь окрашивается въ интензивно бордо-красный цвѣтъ. Послѣ подбавленія уксусной кислоты этотъ цвѣтъ, однако, переходитъ въ бурый. И при нагрѣваніи этой смѣси на водяной банѣ не замѣчается ни слѣда образованія осадка; но если смѣсь обработать растворомъ сѣрнокислаго — или уксуснокислаго глинозема, то сейчасъ-же начинаетъ выдѣляться объемистый осадокъ ярко-краснаго цвѣта. Полученное вещество представляетъ собою альбуминово-глиноземный лакъ сульфокислоты ализарина. Стойкость этого тѣла по отношенію къ щелочамъ и къ мылу превосходитъ таковую вышеописанныхъ альбуминовыхъ лаковъ, но уступаетъ въ прочности окраскѣ, полученной на шерсти при помощи того-же ализарина S. И такъ, ализаринъ S не образуетъ осадковъ съ альбуминомъ и сѣрнокислымъ глиноземомъ въ отдѣльности, но таковые всегда получаютъ со смѣсью послѣднихъ.

Разсмотримъ теперь интересные опыты M. Heidenhain'a съ бѣлковыми веществами и пигментами, доказывающіе, достаточно убѣдительно, фактъ химическаго соединенія (наряду съ физическими явленіями) при извѣстныхъ условіяхъ взаимодѣйствія.

M. Heidenhain говоритъ (Ueber chemische Umsetzungen zwischen Eiweisskörpern und Anilinfarben von Prof. Dr. Martin Heidenhain): Основные пигменты главнымъ образомъ соединяются со слѣдующими элементами тканей животнаго и растительнаго тѣла 1) бази-хроматиномъ ядра раститель-

ной клѣточки, 2) веществомъ слизи, 3) основнымъ веществомъ группы соединительныхъ тканей, въ особенности съ оссеинномъ, 4) амилоидомъ, 5) гранулой Nissel'a, 6) составными частями желтка жив. яицъ. Относительно химической конституціи гранулы намъ мало что извѣстно, за-то относительно всего остального достовѣрно извѣстно, что всѣ эти вещества содержатъ кислые компоненты и даютъ кислую реакцію. Хроматинъ названъ М. Heidenhain'омъ базихроматиномъ, потому что это тѣло извлекаетъ изъ смѣси кислыхъ и основныхъ пигментовъ исключительно основные пигменты. Муцины принадлежатъ къ кислымъ бѣлкамъ и легко извлекаютъ (исключая желудочной слизи) основные краски. Основные вещества соединительныхъ тканей содержатъ кислыя муцинообразныя тѣла — мукоиды. Амилоидъ представляетъ собою бѣлковое вещество (альбуминоидъ), соединяется со щелочными красками и содержитъ хондритиново-сѣрную кислоту. Составныя части желтка легко окрашиваются основными красками и представляютъ собою нуклео-альбуминъ, т. е. кислое бѣлковое вещество.

Въ виду того, что у кислыхъ красокъ самую большую роль играетъ сульфо-группа, то М. Heidenhain началъ свои опыты съ сульфоновыми кислотами. Оказалось, что эти кислоты дѣйствуютъ осаждающимъ образомъ на бѣлокъ; сила дѣйствія зависитъ отъ степени кислотности и видна при разсматриваніи структурной формулы. При всѣхъ опытахъ замѣчается болѣе или менѣе сильное вліяніе амидогруппъ. Метаниловая кислота ( $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$  = метамидобензолъ — сульфокислота) и сульфаниловая кислота (амидобензолъ — сульфокислота — пара =  $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ ) осаждаютъ только нуклеинъ. Послѣ прибавки кислотъ къ щелочнымъ растворамъ серумъ альбумина и казеина выпадаетъ сперва бѣлокъ, а затѣмъ получается совершенно прозрачный растворъ; это объясняется тѣмъ, что щелочь сначала нейтрализуется и бѣлокъ выпадаетъ, а дальнѣйшая прибавка кислоты снова растворяетъ его; тутъ видно вліяніе амидогруппъ, но вѣроятнѣе, что бѣлковыя вещества пере-



ходятъ въ растворъ въ видѣ сульфоновъ. Бензолъ-сульфоновая кислота (одна —  $\text{SO}_3\text{H}$ ) и орто-феноль-сульфо кислота (одна —  $\text{OH}$  и одна —  $\text{SO}_3\text{H}$ ) въ сущности относятся одинаково; онѣ не осаждаютъ альбумина, но осаждаютъ казеинъ и нуклеинъ. Значитъ, эти кислоты оказываютъ видимое дѣйствіе на кислыя бѣлковыя вещества, но не вліяютъ на альбумины съ преобладающе щелочнымъ характеромъ. При удвоеніи кислыхъ группъ (наприм., если мы возьмемъ резорцинъ-дисульфоновую кислоту (двѣ —  $\text{OH}$  и двѣ —  $\text{SO}_3\text{H}$ )) осаждающая сила сильно растетъ; она дѣйствуетъ равномерно на бѣлковыя вещества и осаждастъ также нуклеиновую кислоту. Эйконогенъ (одна —  $\text{NH}_2$ , одна —  $\text{OH}$  и одна —  $\text{SO}_3\text{H}$ ) не осаждастъ бѣлка, но это происходитъ по той причинѣ, что эта кислота настолько слаба, что даже не подсиниваетъ конгокрасной, въ то время какъ обѣ амидобензолъ — моносульфо кислоты дѣйствуютъ въ этомъ направленіи на конгокрасную. Нафталинъ —  $\beta$  — моносульфо кислота также точно даетъ осадки съ тѣлами, начиная отъ альбумина и кончая нуклеиномъ. Динитро —  $\alpha$  — нафтоль-сульфоновая кислота даетъ тотчасъ-же осадки по всему ряду упомянутыхъ тѣлъ. Индигосульфокислота даетъ по всему ряду — отъ альбумина до нуклеина — тяжелые осадки, окрашенные въ густой синій цвѣтъ. Слѣдовательно, мы можемъ такимъ образомъ притти къ тому общему выводу, что ароматическія сульфокислоты осаждаютъ бѣлки, если только обладаютъ достаточной степенью кислотности.

Послѣ такихъ предварительныхъ опытовъ M. Heidenhain переходитъ къ кислымъ краскамъ и къ изслѣдованію реакцій при взаимодействіи съ растворами бѣловыхъ веществъ. Нейтральныя пигментныя соли не даютъ осадковъ, между тѣмъ какъ свободныя кислоты (напр., нафтоловой желтой) сейчасъ-же производятъ осадокъ бѣлка; это, конечно, происходитъ отъ того, что бѣлокъ не въ состояніи расщепить соли; если же отчасти и происходитъ такое расщепленіе, то бѣлокъ воспринимаетъ настолько незначительныя количества, что коагулированія не происходитъ. Сравнительно

небольшого количества уксусной кислоты достаточно, чтобы освободить пигментную кислоту (въ продажѣ всѣ кислые пигменты встрѣчаются въ видѣ натровыхъ солей), послѣ чего бѣлокъ быстро осаждается, если только кислотность самой пигментной кислоты не особенно слаба.

Цѣлымъ рядомъ опытовъ М. Heidenhain доказалъ, что при взаимодействіи бѣлковыхъ веществъ съ моно-ацидными и поли-ацидными, сульфокислыми пигментами, которые, къ тому-же, одновременно обладаютъ гидроксильными-, нитро- и амидогруппами, — различныя пигментныя соли относятся различно смотря по конституціи, и что переменное количество сульфоновокислыхъ-, нитро- и гидроксильныхъ группъ значительно вліяетъ на скорость осажденія, а присутствіе амидогруппъ таковое замедляетъ.

Первоначальные растворы были слѣдующей концентрации : 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> растворъ серумъ-альбумина и казеина въ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусной кислотѣ и 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (или меньше) растворъ пигмента, но затѣмъ примѣнялись болѣе разведенные растворы, причемъ оказалось, что большее разбавленіе способствуетъ диссоціаціи пигментной соли, способствуетъ также при крашеніи химической элекціи (выбору); если, къ тому-же, оставить смѣсь на долгое время въ покоѣ, то получаютъ такія-же интенсивныя окраски, какъ и съ концентрированными растворами.

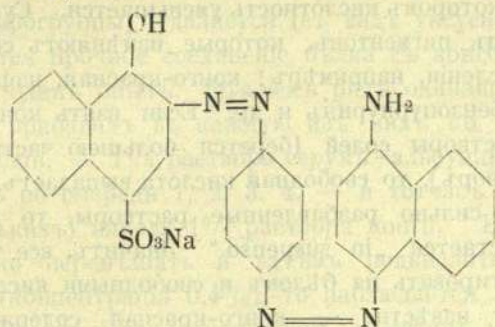
Сказанное относится и къ щелочнымъ краскамъ. Между ними находятся такіе пигменты, которые превосходно окрашиваютъ при разбавленіи раствора и плохо при концентрированіи послѣдняго. Напримѣръ, *Gentiana* въ концентрированномъ растворѣ не даетъ съ хроматиномъ ядра равномерной реакціи, но при сильномъ разбавленіи раствора пигмента, окраска хроматина будетъ происходить равномерно и получатся красивый цвѣтъ, причемъ, конечно, конецъ реакціи отодвинется на болѣе продолжительное время.

И такъ, для лучшаго успѣха опытовъ мы должны реагировать по извѣстному способу (способствующему воз-

никновению бѣлковаго осадка) и, кромѣ того, выждать конца реакціи. Успѣхъ зависить не только отъ одной кислотности примѣняемой пигментной кислоты (т. е., отъ количества кислыхъ или основныхъ группъ въ молекулѣ), но и отъ молекулярнаго вѣса, который всегда слѣдуетъ принимать во вниманіе. Бываютъ случаи, когда сильно кислые пигменты дѣйствуютъ очень слабо, и это случается всегда тогда, когда примѣняемая тѣла обладаютъ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Если-бы мы исходили отъ эквимолекулярныхъ растворовъ, то и тогда при большихъ молекулахъ пришлось-бы считаться съ меньшей силой осажденія, чѣмъ при меньшихъ молекулахъ, хотя бы число и родъ кислыхъ группъ были-бы здѣсь и тамъ одинаковыми. Очевидно, — кислотность падаетъ, если кислая группы распредѣляются по большому т. ск. ядру, и возрастаетъ, — если они тѣсняются на маленькомъ ядрѣ. Замѣчательно, что и слабо кислый пигментъ развиваетъ иногда довольно значительную осаждающую силу. Нѣкоторые изъ примѣнявшихся слабо кислыхъ пигментовъ (а именно, почти исключительно такіе, которые содержали  $\text{NH}_2$  группы) давали осадки при подкисленіи болѣе или менѣе концентрированныхъ растворовъ уксусной кислотой.

М. Heidenhain говоритъ такъ: Если мы выберемъ такіе пигменты, которые при болѣе сильной концентраціи раствора и болѣе сильномъ подкисленіи сами собою даютъ осадки, но при болѣе слабой концентраціи и слабомъ подкисленіи даютъ лишь едва замѣтную муть, то такія краски обладаютъ, по всей вѣроятности, другимъ физическимъ строеніемъ, чѣмъ тѣ, которыя хорошо растворяются и не осѣдаютъ при подкисленіи. Представимъ себѣ такой пигментъ, который при подкисленіи совершенно нерастворимъ, и предположимъ, что мы взяли растворъ съ 3 mg такой пигментной соли на 18 c/cm воды, то мы при послѣдующемъ подкисленіи раствора не замѣтили-бы простымъ глазомъ измѣненія въ состояніи раствора и были бы увѣрены, что имѣемъ дѣло съ растворомъ, а между тѣмъ, на самомъ дѣлѣ мы счита-

емя съ извѣстнымъ родомъ „молекулярной суспензаци нерастворимаго тѣла въ водѣ“. Такой псевдорастворъ свободной пигментной кислоты обладаетъ, по всей вѣроятности, другими свойствами, чѣмъ настоящій растворъ пигмента. Только такимъ родомъ можно объяснить, почему между амидированными пигментными тѣлами, обладавшими указанными свойствами, нашелся одинъ пигментъ, который, не смотря на малую кислотность, обладаетъ такой способностью къ осажденію бѣлковъ, каковою, по всей вѣроятности, не обладаетъ ни одно изъ извѣстныхъ до сихъ поръ средствъ. Такимъ пигментомъ оказалась Фиолетовая черная (Bad. Anilin und Sodafabrik).



Если это тѣло при подкисленіи продолжало-бы держаться въ растворѣ, то оно навѣрно не давало-бы осадка съ бѣлкомъ (или во всякомъ случаѣ не въ большой - бы степени).

Осуществленіе реакціи, говоритъ М. Heidenhain, по моему нельзя иначе объяснить какъ тѣмъ, что освобожденная подкисленіемъ пигментная кислота, по причинѣ своей сильной нерастворимости, заканчиваетъ химическое соединеніе съ самими малѣйшими количествами бѣлка, находящимися въ растворѣ, а это ужъ затѣмъ ведетъ къ денатурированію и створаживанію. Амидированные пигменты, въ сравненіи съ чисто кислыми пигментными солями, въ общемъ плохо осаждаютъ бѣлки. Напр., Rubin S, будучи трисульфоновой кислотой плохо осаждастъ бѣлокъ, что зависитъ

отъ присутствія трехъ амидогруппъ. Къ лучшимъ осадителямъ бѣлковъ относятся производныя различныхъ нафтольди — и три — сульфокислоты, а также хромотроповыя кислоты. Исключая Orange G. все пигменты этихъ группъ реагируютъ даже при разбавленіи до 1:10.000 (и даже до 1:20.000). Хромотропы дѣйствуютъ при сильномъ разбавленіи лучше на казеинъ, чѣмъ на альбуминъ. Самыми надежными осадителями бѣлковъ оказываются Ponceau 2 R и 3 R, Palatinroth и Neucoccin.

Казалось-бы, что Blauschwarz В и Brillantschwarz 3 В должны хорошо осаждаютъ бѣлокъ, но на самомъ дѣлѣ это не такъ. Причина заключается въ большомъ молекулярномъ вѣсѣ, при которомъ кислотность уменьшается. Существуетъ цѣлый рядъ пигментовъ, которые измѣняютъ свой цвѣтъ при подкисленіи, напримѣръ: конго-красная, нафтиленовая красная, бензопурпуринъ и др. Если взять концентрированные растворы солей (берется большею частью только 0,5% растворъ), то свободная кислота выпадаетъ, — если же брать сильно разбавленные растворы, то свободная кислота остается „in suspenso.“ Значитъ, все таки, возможно реагировать на бѣлокъ и свободными кислотами.

Какъ извѣстно — конго-красная содержитъ двѣ амидогруппы и двѣ сульфогруппы; благодаря такому составу, а также — большому молекулярному вѣсу (696) эта краска плохо осаждастъ бѣлокъ. Конгокрасная до того чувствительна къ кислотамъ, что иногда примѣняется вмѣсто индикатора. Возьмемъ двѣ пробирки, — въ одну изъ нихъ нальемъ приблизительно 6 с/см. — 1%-аго раствора серумъ-альбумина, а въ другую — столько-же — дистиллированной воды и прибавимъ къ обоимъ по 3—4 капли 1%-аго раствора конгокрасной. Если мы прибавимъ къ обоимъ растворамъ уксусной кислоты (10% раствора), то растворъ конго въ водѣ посинѣтъ, а съ бѣлкомъ не получится измѣненія цвѣта, — растворъ остается краснымъ, и бѣлокъ не осѣдаетъ. Невозможно же предположить, чтобы уксусная кислота соединилась моментально съ бѣлкомъ? къ тому-же

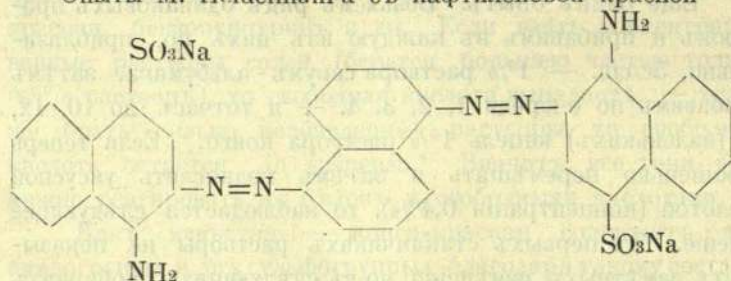
мы можем прибавить большой избыток (пока раствор не станет пахнуть) уксусной кислоты, и все таки цветъ раствора не измѣняется. Вполнѣ естественно предположеніе, что конго соединилось (связалось) съ бѣлкомъ. Если прибавить конго къ раствору бѣлка и хорошенько перемѣшать, то при накапываніи уксусной кислоты не появляется даже исчезающаго синяго дымка, а вѣдь можно-бы было предположить, что окрашенный альбуминъ хотя на первыхъ порахъ представляетъ собою физическую смѣсь бѣлка и пигмента. По всей вѣроятности въ неподкисленной жидкости происходитъ присоединеніе кислотной части бѣлка къ амидогруппѣ конго; при подкисленіи уксусной кислотой натрій (отъ сульфогруппы) удаляется (въ видѣ уксуснок. натрія) и образуется прочное соединеніе бѣлка съ конго.

Еще одинъ опытъ. Возьмемъ рядъ одинаковыхъ пробирокъ и прибавимъ въ каждую изъ нихъ по, приблизительно, 5с/см. — 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора серумъ-альбумина, затѣмъ прибавимъ по очереди 1, 2, 3, 4, — и тотчасъ до 10, 12, 15 (маленькихъ) капель 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора конго. Если теперь хорошенько перемѣшать и затѣмъ подкислить уксусной кислотой (концентрація 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), то наблюдается слѣдующее явленіе. Въ первыхъ стаканчикахъ растворы не показываютъ замѣтныхъ измѣненій, но въ слѣдующихъ пробиркахъ становится все болѣе и болѣе замѣтнымъ темное окрашиваніе. Здѣсь мы стоимъ возлѣ границы образованія осадковъ, потому что дальше (т. е. въ слѣдующихъ стаканчикахъ) при подкисленіи сейчасъ же выпадаетъ альбуминъ. (Если мы будемъ примѣнять черезъ чуръ концентрированную уксусную кислоту или же прибавимъ большой излишекъ, то осадка не появляется, такъ какъ образующіеся сульфаты альбуминовъ весьма легко растворимы въ уксусной кислотѣ). Если, слѣдовательно, прибавлено достаточное количество конго, то бѣлокъ осѣдаетъ хлопьями. Если, къ тому же, граница осажденія поймана удачно, то выпадающій сульфатъ окрашенъ въ оранжево-красный цветъ. При дальнѣйшемъ подбавленіи конго, выпадающій кислотъ-

альбуминъ окрашивается все темнѣе и темнѣе, переходя отъ красно-бурого постепенно до буровато-чернаго цвѣта.

Такимъ образомъ изъ этихъ явленій мы можемъ заключить: 1) что конго соединяется съ бѣлкомъ и образуются ацидъ-альбумины (альбуминъ-сульфонаты), 2) что съ бѣлкомъ могутъ соединяться переменныя количества пигментной кислоты, 3) что если въ смѣси находятся только незначительныя количества сульфоновой кислоты, то образующіеся сульфонаты остаются въ растворѣ, 4) что при относительномъ повышеніи количества сульфоновой кислоты, дѣйствующей на бѣлокъ, послѣдній створаживается и выпадаетъ въ видѣ сульфоната, причемъ цвѣтъ его будетъ тѣмъ темнѣе, чѣмъ большее количество кислоты связывается при взаимодействіи.

Опыты М. Heidenhain'a съ нафтиленовой красной



дали слѣдующіе результаты. Если подкислить растворъ этого пигмента уксусной кислотой, то его цвѣтъ изъ краснаго переходитъ въ буро-фіолетовый. Нальемъ въ цѣлый рядъ пробирокъ приблиз. по 5 с/см. — 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора альбумина вмѣстѣ съ 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 до 20 каплями пигментнаго раствора, и подкислимъ достаточнымъ количествомъ раствора 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусной кислоты; въ этомъ случаѣ переменныя цвѣта не наблюдается, но въ первыхъ стаканчикахъ красный растворъ остается прозрачнымъ, въ то время какъ въ послѣднихъ, — гдѣ большее количество пигмента, наступаетъ осажденіе бѣлка. Образующійся сульфонатъ альбумина окрашенъ въ красивый шарлахово-красный цвѣтъ. Чѣмъ больше воспринимается пигмента,

тѣмъ темнѣе становится оттѣнокъ пока, наконецъ, не пріобрѣтетъ черновато-краснаго цвѣта.

Можно произвести опытъ и по другому способу. Прибавимъ къ небольшому количеству раствора конгокрасной (1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раств.) 10 — 20 кратный объемъ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусной кислоты. Возьмемъ небольшую порцію такого раствора, перельемъ въ новую пробирку и прибавимъ 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора альбумина; тогда мы замѣтимъ, что сначала пигментная кислота связывается не вполне, но если эту смѣсь слегка подогрѣть, то красный цвѣтъ возобновляется вполне, т. е., наступаетъ образованіе альбуминъ-сульфоната.

Если подкислить разбавленный растворъ нафтиленовой красной, то при нагрѣваніи образовавшійся сначала фіолетовый тонъ принимаетъ постепенно первоначальный оранжево-желтый цвѣтъ, но если послѣ этого жидкость охладить, то растворъ снова пріобрѣтаетъ буровато-фіолетовую окраску. Прибавимъ теперь къ этому раствору бѣлокъ и произведемъ съ полученной смѣсью тѣ-же манипуляціи....— вышеописанныхъ явленій не наблюдается. Ясно, что образовалось химическое соединеніе съ бѣлкомъ. Даже при работѣ съ значительнымъ избыткомъ уксусной кислоты при подливаніи раствора бѣлка наступаетъ красное окрашиваніе смѣси, доказывающее большее средство пигмента къ бѣлку, чѣмъ къ уксусной кислотѣ.

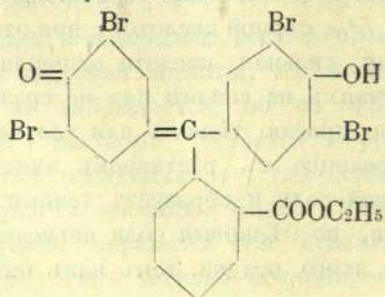
Такъ какъ опыты показали, что сравнительно крѣпкая уксусная кислота не мѣшаетъ соединенію сульфоновыхъ кислотъ съ бѣлкомъ (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусная кислота не отщепляетъ пигмента), то М. Heidenhain сталъ обрабатывать окрашенные растворы бѣлка 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сѣрной кислотой; при этомъ оказалось, что даже такая сильная кислота отщепляла бѣлокъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ не вполне или не сразу. Какъ известно основная краска тѳонинъ или толудиновая синяя вступаетъ въ реакцію съ растворомъ амидо-ацѳо-сульфокислой пигментной соли и образуетъ темный осадокъ нейтральной краски, но бѣлковыя соли пигментныхъ кислотъ не даютъ уже этого осадка, такъ какъ онѣ постоянно,



чѣмъ соотвѣтствующія натріевыя соли. Эта реакція также служитъ доказательствомъ, что пигментная кислота соединена съ бѣлкомъ. Оба бензопурпурина, нафтиленовая красная и ди-аминовая красная связываются бѣлкомъ уже на холоду, но остальные пигменты тѣла соединяются съ бѣлкомъ только при нагрѣваніи.

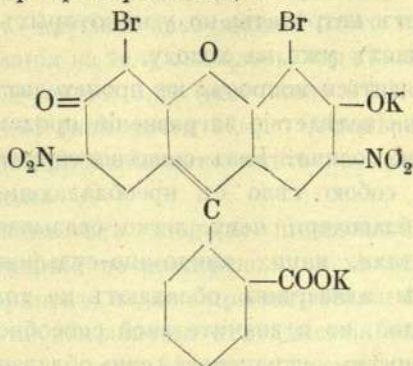
Вообще всѣ результаты многочисленныхъ опытовъ можно выразить слѣдующими положеніями: 1) Свободныя амидоацосульфокислоты соединяются съ бѣлковыми веществами образуя ацидъ-альбумины, которые окрашены въ цвѣтъ натріевыхъ солей, 2) Бѣлокъ обладаетъ способностью присоединять переменныя количества пигментныхъ кислотъ. При повышающемся содержаніи пигментныхъ кислотъ цвѣтъ альбуминъ-сульфонатовъ становится постепенно темнѣе, 3) При взаимодѣйствіи большихъ количествъ бѣлка съ незначительными количествами пигментныхъ кислотъ — въ чистыхъ водныхъ растворахъ — не наблюдается образованія осадка, — но достаточно прилить сравнительно небольшое количество пигментной кислоты, и бѣлокъ выпадаетъ въ створоженномъ состояніи, 4) Сульфонаты альбуминовъ сравнительно постояннѣе, чѣмъ натріевыя соли пигментныхъ кислотъ. 5) Створоженные альбуминъ сульфонаты растворяются въ разбавленной уксусной кислотѣ безъ всякаго измѣненія; при раствореніи въ ледяномъ уксусѣ нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ разлагаются совершенно, — другія только отчасти —, а нѣкоторыя и вовсе не разлагаются.

Весьма интересны опыты съ хиноидо-этиловымъ эфиромъ тетрабромъ-феноль-фталеина.



Какъ извѣстно этотъ эфиръ окрашенъ въ желтый цвѣтъ. Если водородъ гидроксильной группы замѣнить калиемъ или натріемъ, то получаютъ соль темносиняго цвѣта. Соли эфира мало растворимы въ водѣ, но легко въ спиртѣ. Чтобы имѣть дѣло съ болѣе сильно окрашеннымъ реактивомъ М. Heidenhain примѣнялъ темносиній растворъ пигментной соли въ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> спиртѣ. Небольшого количества уксусной кислоты 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> достаточно, чтобы синій цвѣтъ раствора измѣнился въ свѣтло-желтый цвѣтъ свободного эстера. Если прилить эту желтую жидкость къ 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствору серумъ-альбумина или казеина въ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусной кислотѣ, то несмотря на сильную кислотность раствора — *синій цвѣтъ снова* восстанавливается. Если примѣнять, для сравненія, одинаковыя количества растворовъ альбумина, казеина и пигмента, то оказывается, что растворъ серумъ-альбумина производитъ болѣе интензивное синее окрашиваніе, чѣмъ растворъ казеина. Хотя оба эти бѣлковыя вещества обладаютъ кислото-основной природой, но послѣдній опытъ доказываетъ, что въ альбуминѣ преобладаетъ щелочной характеръ, а въ казеинѣ — кислотный —.

Были произведены опыты и съ метиль-эозиномъ. Эта кислая краска представляетъ собою щелочную соль дибромъ-ди-нитро-флюоресцеина;



это тѣло — двухъ-основная кислота. Присутствіе двухъ бромныхъ атомовъ и двухъ нитро-группъ значительно уси-

диваетъ кислотность этого тѣла. Водный растворъ его вишневаго цвѣта. Если подкислить концентрированный растворъ, то тотчасъ-же выдѣляется осадокъ свободной кислоты, но если влить нѣсколько капель 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора въ большое количество воды и затѣмъ подкислить 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусной кислотой, то осадка не происходитъ, и лишь цвѣтъ жидкости измѣняется изъ краснаго въ оранжево-желтый. Можно примѣнять и концентрированный растворъ красящаго вещества, но тогда растворителемъ выбираютъ абсолютный спиртъ. Такой растворъ подкисляютъ ледянымъ уксусомъ(!) до тѣхъ поръ, пока не наступитъ желтаго окрашиванія. При сливаніи желтаго раствора съ уксуснокислымъ растворомъ альбумина или казеина тотчасъ же возобновляется красный цвѣтъ солевой краски, но опять таки *ceteris paribus* при альбуминѣ въ сильнѣйшей степени, чѣмъ при казеинѣ.

Переходя теперь къ ализаринамъ можно сказать, что всѣ ализарины даютъ съ серумъ-альбуминомъ въ водномъ растворѣ весьма красивыя окрашиванія. Если прилить нѣсколько капель 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора ализариновой красной S къ раствору бѣлка, то тотчасъ же жидкость окрашивается въ великолѣпный пурпуровый цвѣтъ. Всѣ остальные ализариновыя краски также быстро окрашиваютъ растворъ бѣлка въ тотъ или другой цвѣтъ, причемъ для возбужденія реакціи слѣдуетъ нагрѣвать; но у нѣкоторыхъ ализариновъ реакція наступаетъ уже на холоду.

Можетъ явиться вопросъ: не происходитъ ли это появленіе окраски вслѣдствіе загрязненій продажнаго альбумина кровяными солями? Безъ сомнѣнія серумъ—альбуминъ представляетъ собою тѣло съ преобладающе щелочнымъ характеромъ, благодаря чему легко связывается даже со слабыми кислотами, напр., амидо-ац-сульфо кислотой; съ другой стороны ализарины обладаютъ не только что кислотной природой, но и значительной способностью къ реакціямъ. Напримѣръ, антраценовая синь обладаетъ настолько сильнымъ кислотнымъ характеромъ, что подсиниваетъ растворъ конгокрасной; это тѣло даетъ осадокъ съ бѣлкомъ,

слѣдовательно, вѣрнѣе всего, что образуетъ съ нимъ химическое соединеніе. Но все таки весьма вѣроятнымъ можетъ показаться, что составныя части золы серумъ-альбумина играютъ роль при образованіи цвѣта.

М. Heidenhain работалъ сначала преимущественно (по его словамъ) съ кровянымъ альбуминомъ „purissimum“ Merck'a. Этотъ альбуминъ растворялся въ водѣ давая незначительный осадокъ. Затѣмъ онъ работалъ съ альбуминовымъ препаратомъ Schuchardt'a in Görlitz, который растворялся еще лучше и давалъ болѣе чистые оттѣнки. Препарат Schuchardt'a обладалъ наиболѣе щелочнымъ характеромъ, такъ какъ онъ превращалъ многіе ализарины въ краски уже на холоду, между прочимъ какъ при другихъ альбуминахъ это осуществлялось только при нагрѣваніи. Кромѣ того онъ работалъ еще съ препаратомъ отъ D-ga Grübler'a (in Dresden), который оказался наименѣе растворимъ въ водѣ и содержалъ 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> золы; но и тутъ осуществлялись почти всѣ пигментныя реакціи. Между прочимъ выяснилось, что препаратъ этотъ обладалъ незначительнымъ щелочнымъ характеромъ, такъ какъ соответствующія реакціи наступали только при нагрѣваніи; кромѣ того, нѣкоторыя ализарины отщеплялись послѣ соединенія съ нимъ при подливаніи уксусной кислоты, въ то время какъ при аналогичныхъ реакціяхъ съ другими альбуминами этого не происходило. При изслѣдованіи на золу оказалось, что albumin purissimum von Merck содержитъ 5,93 (или около 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), таковой Schuchardt'a — 4,97 (или почти 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Опредѣлимъ (приблизительно): какое вліяніе можетъ имѣть на наши опыты такое содержаніе золы.

Такъ какъ всѣ хлориды щелочныхъ металловъ и хлористый аммоній не реагируютъ на холоду съ большинствомъ ализариновъ, и даже при нагрѣваніи болѣе половины ализариновъ не измѣняются отъ дѣйствія этихъ солей, то поэтому хлориды щелочныхъ металловъ совершенно не должны входить въ расчетъ, тѣмъ болѣе что препаратъ Schuchardt'a даетъ всѣ реакціи уже на холоду. Кровь со-

держитъ главнымъ образомъ хлориды и, къ тому-же, весь остатокъ солей, который бы могъ при обыкновенныхъ условіяхъ подѣйствовать на ализарины, слишкомъ незначителенъ.

М. Heidenhain установилъ, что достаточно самыхъ незначительныхъ количествъ карбонатовъ, чтобы получить съ ализаринами цвѣтные растворы. Если прибавить къ небольшимъ количествамъ ализарина или ализариновой красной S (въ водѣ) 0,0025%-аго раствора углекислаго аммонія, то тотчасъ же жидкость окрасится въ характерный цвѣтъ. При разбавленіи раствора этой щелочи (до 0,0005%-аго содержанія) окраски уже не получается настолько замѣтной, чтобы слѣдовало принимать въ расчетъ такое содержаніе щелочи при реакціи на альбуминъ.

М. Heidenhain не принялъ во вниманіе Ca и Mg кровавой соли на томъ основаніи, что эти двуатомные металлы связаны съ самимъ бѣлкомъ и не могутъ отщепиться при дѣйствіи ализарина; ужъ не говоря о томъ, что незначительныя количества свободныхъ Ca и Mg солей, по всей вѣроятности, сами-бы выпали послѣ прибавки ализарина.

Что касается до карбонатовъ калия и натрія, то получающіяся окраски только изрѣдка совпадаютъ съ соответствующими окрасками примѣняемыхъ бѣлковъ, — въ большинствѣ же случаевъ тонъ краски при сравненіи сильно отличается. Такъ напримѣръ, при ализариновой красной приходится сравнивать цвѣтъ бордо- съ оттѣнкомъ цвѣта мяса; при антраценовой синей — стальной синій — съ — бордо; при ализариновой черной (Bad.) — зеленовато-синій — съ желтовато-сѣрымъ до черного; при кислотной ализариновой синей В. В. — сѣровато-фіолетовый — съ фіалковымъ. Разница въ цвѣтахъ при реагированіи съ углекислымъ аммоніемъ гораздо меньше, но съ этой щелочью реакція заканчивалась на холоду, въ то время какъ при манипуляціи съ растворомъ бѣлка для полученія извѣстнаго цвѣта приходится довольно часто прибѣгать къ нагрѣванію; да, къ тому же, насколько извѣстно, въ крови нѣтъ аммоніевыхъ

солей. Впрочемъ, можно было-бы составить гипотезу, что при выпариваніи продажныхъ альбуминовыхъ препаратовъ образуются незначительныя количества аммоніевыхъ солей вслѣдствіе отщепленія амміака. (??). Во всякомъ случаѣ слѣдуетъ признать тотъ интересный фактъ, что бѣлковые лаки ализариновъ въ общемъ сходны по цвѣту съ аммоніевыми солями послѣднихъ.

Несомнѣнно, что если ализарины, будучи кислотами, дѣйствительно реагируютъ съ бѣлкомъ, то только одни амидогруппы бѣлка могутъ обусловить образованіе лака. Для провѣрки М. Heidehain попробовалъ подѣйствовать на ализаринъ— $\alpha$ —нафтилъ-аминъ анилиномъ, и получилъ продукты, сходные по окраскѣ съ бѣлковымъ соединеніемъ этого ализарина. Правда, — ализариновая черная (von Höchst) давала съ анилиномъ темносинее соединеніе, — съ бѣлкомъ — чисто черное, ализариновая голубая кислотная В. В. — съ анилиномъ — рубиновокрасное —, въ небольшихъ количествахъ съ бѣлкомъ—фіалково-синее; но за-то соотвѣтствіе въ образованіи красокъ, въ обоихъ случаяхъ, даже въ деталяхъ, бывало часто настолько велико, что можно смѣло признать за амидогруппами причину образованія окрашеннаго соединенія.

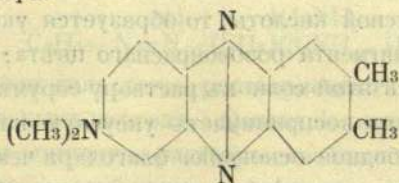
Въ заключеніе можно сказать слѣдующее. Мы имѣемъ всѣ данныя для того, чтобы могла осуществиться реакція между ализаринами и бѣлками, такъ какъ ализарины обладаютъ слабымъ кислотнымъ характеромъ, а бѣлковыя вещества — кислото-щелочнымъ — (нѣкоторыя изъ послѣднихъ обладаютъ болѣе ясно выраженнымъ щелочнымъ характеромъ, какъ напр., серумъ-альбуминъ). Конечно, можетъ явиться вопросъ: обладаютъ-ли ализарины настолько сильно выраженнымъ кислотнымъ характеромъ, чтобы образовать соли съ бѣлкомъ — какъ щелочью (щелочной характеръ бѣлка очень слабъ въ виду присутствія въ молекулѣ кислыхъ группъ)? Отвѣтить на такой вопросъ можно утвердительно. Примѣрами могутъ послужить антраценовая синь, которая осаждаетъ серумъ-альбуминъ, бурый ализа-

ринъ, который тоже осаждаетъ изъ раствора это тѣло (при нагрѣваніи). Но весьма вѣроятно, что растворы бѣлковъ, окрашенные ализаринами, содержатъ соотвѣтствующіе ацидъ-альбумины и въ томъ случаѣ, когда послѣдніе не выпадаютъ.

Слѣдуетъ признать возможность и того факта, что, быть можетъ, все таки составныя части золы, содержащіяся въ продажныхъ альбуминахъ вліяютъ на образованіе краски. Опыты показали, что цвѣтъ раствора ализаринового соединенія при манипуляціи съ солями щелочныхъ металловъ дѣйствительно напоминаетъ цвѣтъ раствора послѣ взаимодѣйствія ализарина съ бѣлковыми веществами, но само образованіе окрашеннаго соединенія настолько сильно отличается въ обоихъ случаяхъ, что ни въ коемъ случаѣ нельзя заподозрить вліянія на реакцію (при работѣ съ бѣлкомъ) присутствія въ нихъ солей калия и натрія.

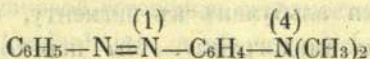
А. Fischer нашель, что значительная часть основныхъ красокъ осаждаетъ бѣлокъ, но объясняетъ это явленіе простымъ высаливаніемъ. На самомъ же дѣлѣ, по опытамъ М. Heidenhain'a, и здѣсь происходитъ химическое соединеніе. Чтобы опыты удавались лучше и убѣдительнѣе слѣдуетъ примѣнять въ дѣло во первыхъ, чистыя пигментныя основанія въ свободномъ состояніи, а во вторыхъ, выбирать такія основанія, которыя отличаются окраской отъ своихъ солей. Освободить отъ соляной кислоты (почти все такіе пигментные препараты встрѣчаются въ продажѣ въ видѣ солянокислыхъ солей) можно окисью серебра. Такъ на-примѣръ, красный растворъ пара-розанилина при обработкѣ окисью серебра становится, вслѣдствіе образованія карбинолового основанія, абсолютно безцвѣтнымъ. Если слить такой безцвѣтный растворъ съ образовавшагося осадка и прилить затѣмъ его къ раствору серумъ-альбумина, то, по большей части, жидкость окрашивается въ характерный розовокрасный цвѣтъ соли, т. е., несомнѣнно, образуется бѣлковокислый розанилинъ (или розанилинъ — альбуминатъ). Подобнаго-же результата можно достигнуть при работѣ съ основаніемъ нейтральной красной, которая также

легко получается изъ ея хлоръ-гидрата взбалтываніемъ съ окисью серебра.



Это основаніе желтовато-бураго цвѣта, и тотчасъ-же выпадаетъ изъ концентрированныхъ растворовъ, но остается въ растворѣ, если вести работу при сильномъ разбавленіи жидкости. Лучше всего удаются такіе опыты со свободнымъ основаніемъ ниль-синей, которое получается при взбалтываніи ея хлоръ-гидрата съ окисью серебра, и окрашиваетъ жидкость красивымъ рубиновокраснымъ цвѣтомъ. Если теперь немедленно прибавить полученный растворъ къ раствору серумъ - альбумина, то, при благопріятныхъ условіяхъ, уже на холоду получается синяя солевая краска, т. е., альбуминатъ ниль-синей (опыты, между прочимъ, часто не удаются). Опытъ удастся гораздо лучше, если вести приготовленіе основанія въ сильно разбавленныхъ растворахъ хлоръ-гидрата, такъ какъ большое количество воды дѣйствуетъ диссоціирующимъ и антиполимеризирующимъ образомъ. Сюда можно отнести также окрашиванія нерастворимаго въ водѣ казеина свободными пигментными основаніями. Основанія нейтральной красной и парарозанилина окрашиваютъ (первое скорѣе, — второе медленнѣе, но все-же таки въ теченіи немногихъ минутъ) казеинъ цвѣтомъ соли. Описанное образованіе альбуминатовъ пигментныхъ основаній можетъ осуществиться только тогда, когда дѣло ведется съ веществами достаточной основности.

Разсмотримъ теперь: какъ относится серумъ-альбуминъ къ слабымъ пигментнымъ основаніямъ. Для этой цѣли пригоднымъ является продажный диметиль-амидо-ацо-бензолъ

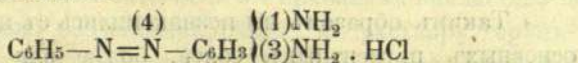




Соли этого основанія вишневаго цвѣта. Если къ чистому водному раствору диметиль—амидо-ацто-бензолу прибавить по каплямъ уксусной кислоты, то образуется уксуснокислая соль основного пигмента розовокраснаго цвѣта; если теперь прилить растворъ этой соли къ раствору серумъ-альбумина, то бѣлокъ тотчасъ воспринимаетъ уксусную кислоту и освобождается свободное основаніе, благодаря чему жидкость теряетъ красное — и пріобрѣтаетъ желтое окрашиваніе. Такъ какъ въ этомъ случаѣ работаютъ съ излишкомъ уксусной кислоты, то можетъ явиться подозрѣніе, что бѣлокъ связываетъ свободную уксусную кислоту, затѣмъ наступаетъ произвольное распаденіе пигментной соли и благодаря этому цвѣтъ основанія восстанавливается.

Чтобы уничтожить всякое сомнѣніе можно повести опытъ и такъ. Къ 100 с/см. 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> спирта прибавляютъ одну (!) каплю концентрированной соляной кислоты и растворяютъ въ такой жидкости при слабомъ нагрѣваніи столько основанія, сколько вообще можетъ раствориться, затѣмъ охлаждають и фильтруютъ; получается желтоватокрасный растворъ, который при подливаніи соляной кислоты пріобрѣтаетъ вишневый цвѣтъ, и, слѣдовательно, во всякомъ случаѣ содержитъ излишекъ основанія. Если поверхъ небольшого количества желтоватокрасной жидкости налить нѣсколько куб. сантиметровъ 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора альбумина, то пигментная соль (вслѣдствіе связыванія соляной кислоты) тотчасъ-же распадается и восстанавливается желтое основаніе. Ясно, что въ этомъ случаѣ бѣлокъ играетъ роль основанія, связываетъ кислоту, и выдѣляется свободное красильное основаніе. Раньше мы выдѣли, что сильныя пигментныя основанія образуютъ съ бѣлкомъ, какъ кислотою, — альбуминаты; — теперь мы видимъ, что слабыя основанія для этого непригодны: — изъ диметиль — амидоацтобензола и бѣлка не образуется альбумината даже при нагрѣваніи. Разсмотримъ: какимъ образомъ относится альбуминъ къ пигменту, если основаніе сильнѣе на одну амидогруппу. Мы переходимъ къ діа-

мидоацобензолу, котораго хлоръ - гидратъ извѣстенъ подъ названіемъ хризоидина



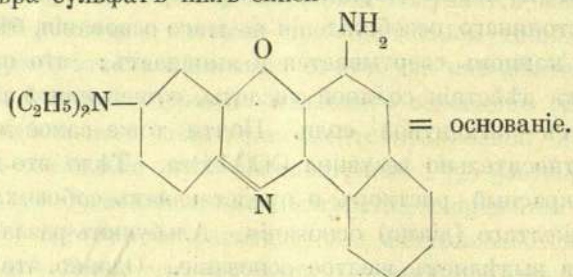
Эта пигментная соль легко растворяется въ водѣ красивымъ буровато-краснымъ цвѣтомъ. Основаніе окрашено въ желтый цвѣтъ. Если прилить растворъ свободнаго основанія къ раствору серумъ-альбумина, то никакого измѣненія въ оттѣнкѣ жидкости не замѣчается. Основаніе, слѣдовательно, слишкомъ слабо для того, чтобы образовать съ бѣлкомъ альбуминатъ. Но если, наоборотъ, прибавить къ разведенному буровато-красному раствору хризоидина немного раствора серумъ-альбумина, то смѣсь сразу измѣнитъ свой цвѣтъ въ желтый —; это доказываетъ, что соляная кислота перешла къ бѣлку, а основаніе освободилось. Можно, пожалуй, предположить, что и тутъ играютъ роль свободныя щелочныя соли раствора альбумина, но сомнѣніе разрушается слѣдующимъ фактомъ: если прибавлять постепенно все новыя и новыя порціи раствора красной краски, то послѣ постояннаго освобожденія желтаго основанія, бѣлокъ въ концѣ концовъ свертывается и выпадаетъ; это происходитъ отъ дѣйствія соляной кислоты, отщепленной альбуминомъ отъ пигментной соли. Почти тоже самое можно сказать относительно везувина *OOO extra*. Тѣло это даетъ буровато-красный растворъ и представляетъ собою хлоръ-гидратъ желтаго (діацо) основанія. Альбуминъ разлагаетъ эту соль и выдѣляетъ желтое основаніе. Однако, это тѣло разлагается уже труднѣе, и альбуминъ расщепляетъ только незначительныя части пигмента.

Еще болѣе устойчивы нейтральная красная и нейтральная фіолетовая. Во всѣхъ упомянутыхъ выше случаяхъ основаніе, выдѣленное бѣлкомъ, даже при нагрѣваніи не соединялось съ послѣднимъ.

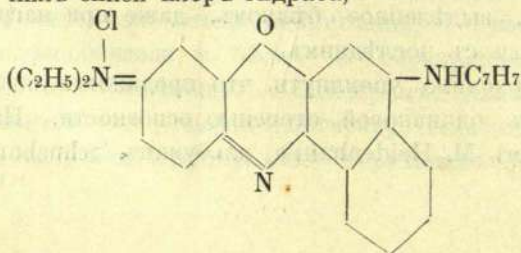
Необходимо упомянуть, что продажныя альбумины не обладаютъ одинаковой степенью основности. Напримѣръ, по опытамъ М. Heidenhain'a, альбуминъ Schuchardt'a выка-

зываетъ болѣе другихъ — основныя свойства, а альбуминъ Grübler'a — самая слабая —.

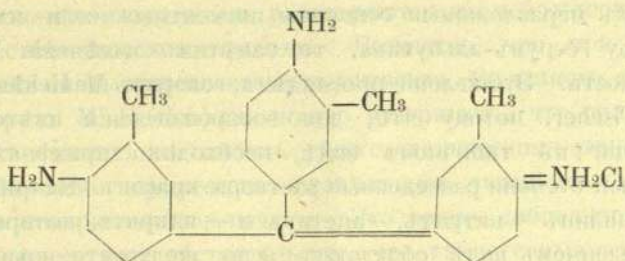
Такимъ образомъ мы познакомились съ цѣлымъ рядомъ основныхъ пигментныхъ солей, болѣе или менѣе трудно разложимыхъ бѣлкомъ. Мы можемъ обозначить прочность каждой такой соли и получимъ цѣпь индикаторовъ, указывающихъ, по желанію, степень природной основности каждаго рода бѣлка. Слабо основныя бѣлковыя вещества разложить солянокислый диметиль — амидацобензолъ, болѣе сильно основныя — хризоидинъ, затѣмъ слѣдуютъ индикаторы: нейтральная красная и нейтральная фіолетовая. На самую большую основность испытываемаго бѣлка укажетъ хлоръ-гидратъ ниль — синей, который разложимъ наиболее трудно. Существуетъ много основныхъ пигментныхъ солей, которыхъ кислота не отщепляется бѣлкомъ; но если эти соли разбавить водой до 0,5—1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> содержанія и прибавить достаточное количество такого раствора къ раствору серумъ-альбумина, то происходитъ осажденіе бѣлка. Возьмемъ для примѣра сульфатъ ниль-синей



и прибавимъ (чтобы испытать разложимость соли) сначала нѣсколько капель сильно разбавленнаго раствора къ раствору бѣлка, то не замѣтимъ никакого измѣненія, т. е., основанія (которое, между прочимъ, не совѣмъ однородно съ таковымъ ниль-синей хлоръ-гидрата,



но окрашено въ такой же красный цвѣтъ) въ данномъ случаѣ не освобождается. Если мы прибавимъ каплю 0,25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (т. е., нѣсколько болѣе конц. раств.) къ раствору серумъ-альбумина, то замѣтимъ, что эта единственная капля краски производитъ легкій осадокъ синихъ хлопьевъ. При перемѣшиваніи жидкости дымокъ осадка снова исчезаетъ. Это явленіе повторяется каждый разъ послѣ новой капли и, наконецъ, наступитъ тотъ моментъ, когда осадокъ перестанетъ растворяться. Такія осажденія тѣмъ сильнѣе и наступаютъ тѣмъ легче, чѣмъ большей основностью обладаетъ пигментное тѣло. Надо принять во вниманіе, что всѣ технически примѣнимыя основныя соли содержатъ всегда нѣсколько амидогруппъ (по крайней мѣрѣ двѣ), но въ продажѣ находятся почти исключительно только однокислотныя соли. Такимъ образомъ основныя пигментныя соли обладаютъ основной природой, потому что въ состояніи воспринять еще нѣкоторое количество кислоты. Примѣромъ пусть послужитъ сильно основное тѣло — Neufuchsin.



Это тѣло не разлагается растворомъ серумъ-альбумина, такъ какъ въ данномъ случаѣ соединились между собою сильное основаніе и сильная кислота. Но обѣ свободныя амидогруппы (которыя даже не алкилированы) обуславливаютъ все еще сильную щелочность пигмента. Если мы поэтому прибавимъ одну лишь каплю 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора краски къ 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствору серумъ-альбумина, то она вездѣ по своему пути образуетъ густой творогъ бѣлка, который при перемѣшиваніи снова растворяется; но достаточно пяти капель (этого 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора пигмента), чтобы образовался уже

неисчезающий густой осадокъ. Для опыта берется 5 с/см. 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-аго раствора альбумина. Могутъ сказать, что осаждение вызываетъ кислота пигментной соли. Подобное возраженіе разрушается, однако, тѣмъ фактомъ, что сильно основныя пигментныя соли, которыхъ кислота сама по себѣ вообще не осаждаетъ бѣлокъ, все таки въ состояніи произвести умѣренное створаживаніе послѣдняго въ растворѣ серумъ-альбумина. Напримѣръ, уксуснокислый розанилинъ образуетъ уже на холоду густой осадокъ; щавелевокислая малахитовая зелень образуетъ при подогреваніи моментально значительный осадокъ. И такъ, не можетъ быть и рѣчи относительно высаливанія, т. е., осажденія физическимъ путемъ.

Какимъ же образомъ, послѣ всего вышеприведеннаго, можно объяснить физической теоріей тотъ фактъ, что пять капель 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора Neufuchsin'a осаждаютъ бѣлокъ изъ 5 с/см. — 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора серумъ-альбумина?

Можно привести еще такіе примѣры. Если мы прибавимъ неразложимыя основныя пигментныя соли къ раствору серумъ-альбумина, то замѣтимъ измѣненіе цвѣта жидкости. Это явленіе проглядѣвъ, говоритъ М. Heidenhain, А. Fischer, потому что, для воспроизведенія цвѣтовыхъ реакцій въ типичномъ видѣ, необходимо примѣнять въ высшей степени разведенные растворы красокъ. Напримѣръ, розанилинъ — нитратъ, — ацетатъ и — пикратъ, которые въ разведенномъ видѣ обладаютъ ясно желтовато-краснымъ цвѣтомъ, при накапываніи въ растворъ серумъ-альбумина окрашиваютъ жидкость въ красивый и чистый розовато-красный цвѣтъ. Подобное же соотношеніе наблюдается при работѣ съ малахитовой зеленью, которая въ разбавленномъ растворѣ имѣетъ синевато-зеленый цвѣтъ и принимаетъ при взаимодействіи съ серумъ-альбуминомъ болѣе чистую зеленую окраску. Ясно видно также измѣненіе тона при метиль-фіолетовой, которой разбавленный растворъ синевато-краснаго цвѣта. Очевидный красный оттѣнокъ вполне исчезаетъ при накапываніи краски въ растворъ

серумъ-альбумина, и мы получаемъ совершенно чистый синий цвѣтъ. Всѣ эти измѣненія окрасокъ получаются точно такимъ же образомъ, если прибавить къ разбавленнымъ растворамъ упомянутыхъ пигментовъ немного уксусной кислоты. Уксусная кислота присоединяется къ свободнымъ амидогруппамъ пигментовъ, и образуются, по всей вѣроятности, иначе окрашенные многокислотныя соли.

Если мы имѣемъ дѣло съ бѣлкомъ, то послѣдній дѣйствуетъ совершенно аналогично кислотѣ, т. е., образуются соотвѣтственно окрашенные альбуминаты, выпадающіе при большей концентраціи раствора. Напр., при Neufuchsin'ѣ получимъ „бѣлковокислый хлоридъ Neufuchsin'a“ или по научному обозначенію „солянокислый три — амидо — три — толилъ карбидридъ — альбуминатъ“. Что касается до цвѣта осажденной массы, то онъ часто уступаетъ въ яркости окраскѣ осадковъ, полученныхъ при дѣйствіи пигментными кислотами. Всѣ полученные осадки, повидимому, нерастворимы въ большомъ количествѣ воды, исключая осадка отъ розанилинъ-нитрата, но растворяются въ небольшомъ количествѣ уксусной кислоты. Возможно, что при этомъ бѣлокъ опять отщепляется отъ пигмента. Во всякомъ случаѣ, говоритъ М. Heidenhain, можно утверждать, что при всѣхъ этихъ опытахъ мы имѣемъ дѣло съ химическими реакціями, а объясненія процессовъ физическими явленіями должны быть совершенно исключены. Это видно, добавляетъ онъ, также изъ того обстоятельства, что тѣ-же самые основные пигменты не осаждаютъ бѣлковъ изъ кислыхъ растворовъ.

Опыты можно резюмировать слѣдующимъ образомъ (имѣя въ виду только хлоръ-гидраты основныхъ пигментовъ):

- 1) Если основаніе очень слабо, то пигментная соль разлагается отъ дѣйствія серумъ-альбумина на свои компоненты. Кислота воспринимается бѣлкомъ, а основаніе освобождается въ реакціонной смѣси, окрашивая послѣднюю своеобразнымъ цвѣтомъ. Образовавшійся такимъ образомъ ацидъ-альбуминъ выпадаетъ иногда изъ раствора. Свободное основаніе послѣ этого уже не связывается химически бѣлкомъ ни на

холоду, ни при нагрѣваніи. 2) Если приходится имѣть дѣло съ нѣскольکو болѣе сильнымъ основаніемъ, то пигментная соль расщепляется при взаимодействіи съ бѣлкомъ, но въ этомъ случаѣ послѣдній связываетъ (по крайней мѣрѣ при нагрѣваніи) рядомъ съ кислотой и основаніе. Такимъ образомъ пигментные іоны откладываются на различныхъ мѣстахъ молекулы бѣлка. 3) Если же приходится работать съ сильнымъ основаніемъ (т. е., съ такимъ тѣломъ, на ароматическомъ ядрѣ котораго находится значительное число амидогруппъ), то пигментная соль уже не расщепляется при взаимодействіи съ серумъ-альбуминомъ. Большая основность пигментной соли проявляетъ себя тѣмъ, что она дѣйствуетъ на бѣлокъ подобно ненасыщенной щелочи т. е., образуются соединенія по общей схемѣ соединеній альбуминатовъ. 4) Образованіе этихъ альбуминатовъ видно изъ того факта, что многія сильно основныя краски измѣняютъ свой цвѣтъ, если ихъ прибавить въ незначительномъ количествѣ къ раствору альбумина. Наступившее измѣненіе цвѣта сходно съ таковымъ, полученнымъ при подливаніи какой либо кислоты къ разбавленному раствору пигмента. 5) Если приходится считаться съ болѣе сильно основной пигментной солью, или если прибавить большія количества какой либо неразложимой пигментной соли къ раствору серумъ-альбумина, то наступаетъ осажденіе бѣлка. Осажденное тѣло представляетъ собою соединеніе основной пигментной соли съ бѣлкомъ какъ кислотой. 6) Что при образованіи творога бѣлка не замѣшивается дѣйствіе кислоты пигментной соли (какъ это наблюдается при легко разложимыхъ пигментныхъ соляхъ) видно изъ того факта, что уксуснокислыя и щавелевокислыя соли сильныхъ пигментныхъ основаній осаждаютъ бѣлокъ.

Fischer получалъ послѣ прибавленія раствора основныхъ пигментовъ къ раствору нуклеиновой кислоты осадки. Онъ не соглашается съ тѣмъ, что при этомъ происходитъ химическое соединеніе и предполагаетъ, что осадокъ образовался какимъ-нибудь физическимъ путемъ. Но въ

(возражаетъ М. Heidenhain) нуклеиновая кислота осаждается солями многихъ тяжелыхъ металловъ, такъ какъ даетъ съ большинствомъ ихъ нерастворимыя соединенія. Когда мы видимъ, что нуклеиновая кислота (изъ дрожжей) при взаимодействіи со всѣми основными пигментными солями даетъ окрашенные осадки, то вполне естественнымъ является предположеніе, что мы имѣемъ дѣло съ подобнымъ же явленіемъ. По аналогіи осадки представляютъ собою ничто иное какъ нуклеиновокислыя соли пигментныхъ основаній. Свободная нуклеиновая кислота образуетъ со свободными пигментными основаніями тотчасъ же соответствующія нуклеиновокислыя соли. Если прибавить нѣсколько капель свободного основанія розанилина, нейтральной красной, ниль-синей къ раствору свободной нуклеиновой кислоты, то тотчасъ-же образуется соответствующая солевая краска, т. е., образуются нуклеиновокислый розанилинъ, нуклеиновокислая нейтральная красная и нуклеиновокислая — ниль-синяя.

Явленія, которыя замѣчаются при работѣ съ нуклеиновой кислотой и основными пигментными солями, въ сущности тѣ-же, которыя мы разбирали при изученіяхъ реакцій съ серумъ-альбуминомъ. Они отличаются другъ отъ друга лишь настолько, насколько кислотность серумъ-альбумина меньше въ сравненіи съ кислотностью нуклеиновой кислоты. Если мы прибавимъ нѣсколько капель разведеннаго раствора розанилинъ — ацетата или нитрата къ раствору нуклеиновой кислоты, то тонъ краски тотчасъ-же переходитъ отъ желтовато-краснаго къ розовому. Если прибавить немного больше пигмента, то растворъ приметъ красивый рубиново-красный цвѣтъ. Точно также растворъ сѣрно-кислой брильянтовой зелени, обладающій синевато-зеленымъ цвѣтомъ, принимаетъ чисто зеленую окраску.

Если взять вмѣсто разбавленнаго раствора краски болѣе концентрированный растворъ ея, то образуются осадки, которые замѣтилъ Fischer, и которые представляютъ собою соли нуклеиновой кислоты. Эти соли могутъ быть (смотря по обстоятельствамъ) такими, которыя образуются



или съ освободившимся основаніемъ или съ неразложенной основной пигментной солью. М. Heidenhain наблюдалъ это осажденіе при взаимодействіи съ метиловою зеленою, малахитовою зеленою, Gentician'ою, метиль-фіолетовою, тioniномъ, толуидинъ-синей, метилень-голубой, нейтраль-фіолетовою, везувиномъ. Повторимъ, что это осажденіе нуклеиново-кислыхъ пигментныхъ солей осуществляется на тѣхъ-же основаніяхъ, какъ и осажденіе нуклеиновокислыхъ солей тяжелыхъ металловъ изъ растворовъ солей желѣза, свинца, цинка и т. д. Напротивъ того, кислыя пигменты не образуютъ осадковъ въ растворахъ нуклеиновой кислоты.



# Замѣченныя опечатки.

Страница.	Строка		Напечатано.	Должно быть.
	Сверху.	Снизу.		
I	3	24	отталкивающимъ	отталкивающимъ
—	9	18	перва	цerva
III	23	14	подыщуть	подыщуть
IV	5	32	крашеніи	крашенія
—	10	27	возпроизвести	воспроизвести
V	19	18	снаровкой	сноровкой
—	3	34	сознаію что	сознаію, что
VII	12	9	усовѣршенствованіи	усовершенствованіи
	7	13	мемоарахъ	мемуарахъ
	11	9	происходитъ	происходить
	12	3	Марганцовый	марганцовый
	14	29	$\text{I})=\text{N}-\text{C}\equiv\text{H}$	$\text{I})=\text{N}-\text{C}-\text{H}$
	17	29	nascenti	nascendi
	18	5	животному	животному
	20	11	нейтрализаціи	нейтрализаціи
	—	6	приготовленны	приготовлены
	23	8	корбоксильная	карбоксильная
	36	33	оражъ g	оранжъ g
	37	2	$\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 (1) \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} (\beta) \\ \text{SO}_3 \text{H} \\ \text{SO}_3 \text{H} (\alpha) \end{cases} \end{cases}$	$\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 (1) \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} (\beta) \\ \text{SO}_3 \text{H} \\ \text{SO}_3 \text{H} (3) \end{cases} \end{cases}$
	90	31	установленно	установлено
	99	24	закрѣпляетъ	закрѣпляетъ
101	2	35	schritt	Schritt
—	2	35	schritt	Schritt
104	24	13	воспрійметъ	восприметъ
133	24	9	$\begin{matrix} \text{S}-\text{O}-\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_4 \text{Na OH} \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{S}-\text{Na} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O}-\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_4 \text{Na OH} \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{S}-\text{Na} \end{matrix}$
152	36	1	сходится	сходятся