

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИГОДНОСТИ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ДЛЯ КОНСЕРВИРОВАНИЯ СЕТЕМАТЕРИАЛОВ

Ст. научн. сотр. В. Д. ИВАНОВ

Для консервирования сетематериалов применяются водные экстракты дубильных растений, причем из одних растений можно получить высокотанидные экстракты, а из многих других — экстракты с большим содержанием полифенолов, углеводов и других веществ. Танидность многих из них очень сильно различается в зависимости от того, произрастает ли данное растение близ южной или северной границы ареала своего распространения; она зависит также от времени сбора и пр.

Сетевязальные фабрики получают, кроме того, синтетические дубители самого разнообразного химического состава с различной танидностью, причем химический состав танидов часто бывает таким, что медь ими в обычных условиях закрепления на волокне не осаждается или, будучи осаждена, легко смывается.

Все это поставило перед необходимостью найти метод, который позволил бы быстро и точно определять пригодность всякого растительного или синтетического экстракта для консервирования сетематериалов.

Существующие методы оценки дубильных экстрактов не позволяют точно определять пригодность последних для консервирования сетематериалов. В большинстве своем они годны для той отрасли промышленности, для которой были предназначены.

В кожевенной промышленности, например, применяется метод кожного порошка; с помощью этого метода контролируется содержание танидов в дубильном экстракте. Однако он слишком длителен и, кроме того, нетаниды этим методом на составные части не разделяются. Левенталем был предложен объемный количественный метод [5], который в некотором видоизменении (Левенталь — Нейбауер) и применяется. Он заключается в титровании дубильного раствора перманганатом калия в сильно кислой среде (H_2SO_4) в присутствии индикатора — индиго-кармина. Количество танидов определяется по разности титрований двух растворов: 1) содержащего таниды и 2) не содержащего (из которого таниды удалены взбалтыванием с кожным порошком или с животным углем).

Ввиду того, что таниды не только разных групп, но и одной группы, полученные из растений различных видов, окисляются перманганатом с различной интенсивностью, приходится при пользовании этим методом вводить поправочные коэффициенты. Точно так же трудно, пользуясь этим методом, судить и о количестве полифенолов, так как разные полифенолы относятся к окислению резко различно. Так, Курсанов [3] указывает, что на окисление 10 мг пирокатехина расходуется 5,4 мл 0,1N раствора $KMnO_4$; на окисление 10 мг пирогаллола расходуется 4,6 мл 0,1N раствора $KMnO_4$, на 10 мг флороглюцина расходуется 1,43 мл 0,1N раствора $KMnO_4$, на 10 мг галловой кислоты расходуется 3,58 мл 0,1N раствора $KMnO_4$.

А. В. Шахкельдиан предложил колориметрический метод, основанный на образовании устойчивой, долгое время не исчезающей, цветной реакции между дубильным веществом и молибденовоокислым аммонием [6]. Определение производится путем сравнения в колориметре Дюбоска интенсивности окраски двух растворов: стандартного с заранее известным содержанием танидов, окрашенного молибденовоокислым аммонием, и испытуемого, тоже окрашенного добавлением того же самого количества молибденовоокислого аммония. Однако эта цветная реакция проходит неодинаково с различными дубильными веществами, так как молибденовые числа для разных групп танидов различны [1].

Якимовым и Куршаковой [2] предложен метод определения танидов титрованием раствором желатина. Желатин дает не растворимые в воде соединения со всеми танидами одинаково, в то же время он совершенно не реагирует с фенолами и полифенолами. Известен йодометрический метод, основанный на окислении йодом (йодирование) с последующим титрованием избытка йода гипосульфитом. Как указывает Покровская [4], этот метод пригоден как для определения фенолов, так и полифенолов и танидов.

Всесоюзным институтом кожевенной промышленности разработан диазониевый метод для определения танидов. Метод основан на титровании раствора танидов раствором соли диазония (получаемой взаимодействием паранитроанилина с нитратом натрия). При приливании раствора диазония образуются нерастворимые в воде соединения с танидами. Избыток соли диазония оттитровывается раствором β -нафтола.

Существует также эдеровский метод, основанный на осаждении дубильного экстракта раствором уксуснокислой меди. Полученный осадок высушивается и взвешивается. По количеству осадка судят о качестве дубильного экстракта.

Однако все эти и некоторые другие методы при оценке пригодности дубильных экстрактов для консервирования сетематериалов являются косвенными, так как наличие танидов указывает только лишь на некоторую возможность применения того или другого синтетического экстракта. Полное подтверждение пригодности дубильного экстракта для консервирования сетематериалов может быть получено лишь после того, как будет доказана способность его не только образовывать купрохромотанат, но и прочно удерживать его на целлюлозном волокне.

Многие синтетические дубильные экстракты (синтаны) способны образовывать обильные осадки купрохромотаната. Однако вследствие специфических особенностей танидов, содержащихся в этих экстрактах, осадки эти удаляются с целлюлозных волокон при первой же промывке в воде. Ввиду этого можно сделать вывод, что оценка дубильного раствора (экстракта) должна вестись на целлюлозном волокне.

Учтя все вышеизложенное, мы разработали новый метод определения пригодности дубильных экстрактов (растительных и синтетических) для консервирования сетематериалов, основанный на построении характеристической кривой испытуемого экстракта.

Пригодность экстракта для консервирования определяется пропиткой образцов сетематериалов в растворе дубильных веществ с последующим закреплением в растворе сернокислой меди и двуххромовокислого калия (хромпика). После промывки в образцах сразу (без просушки) определяют медь электролизом. Затем вычерчивают характеристическую кривую испытуемого дубильного экстракта. Чтобы построить такую кривую, следует по оси абсцисс отложить количества хромпика, а по оси ординат — количества меди, выраженные в процентах к весу сетематериалов и соответствующие различным концентрациям хромпика в закрепительном растворе.

Окисление танидов и полифенолов протекает тем полнее, чем больше концентрация хромпика (C_x), чем выше температура (t°) и чем длительнее время окисления (t).

Таким образом, можно написать, что количество отложенной меди (M) при закреплении есть функция (C_x ; t и t°):

$$M = f(C_x; t; t^\circ).$$

Однако концентрация хромпика (C_x), время (t) и температура (t°) не являются факторами, полностью взаимозаменяемыми. Причина различной добротности дубильных экстрактов заключается в различии химического строения веществ, их составляющих. Эти вещества по-разному реагируют с хромпиком при разных его концентрациях в кислой или нейтральной среде, на холоду или при нагревании.

Первое приращение меди по времени дадут те соединения, реакции окисления которых протекают при меньшей концентрации хромпика. Следовательно, чем больше будет в продубленном образце сетематериала веществ, требующих для своего окисления разной начальной концентрации хромпика, тем более отлогой получится характеристическая кривая.

Крутизна характеристической кривой сильно зависит и от температуры закрепительной ванны.

Время закрепления во всех определениях принято (стандартное) 1 час на основании установленного опытом факта, что в течение часа реакция закрепления полностью заканчивается.

МЕТОДИКА

Берут пять навесок неотваренной хлопчатобумажной сети из нитки № 34/6 с ячейей 10—12 мм, весом 1 г каждая, причем следует придерживаться установленного стандарта номера нитки и размера ячей для всех образцов.

Дубильный раствор готовят из расчета 250 г экстракта на 1 кг сетематериалов или на 8 л воды. Дубление производят при жидкостном коэффициенте 1 : 8. Образцы сети помещают в фарфоровый или стеклянный стаканчик и заливают 40 мл дубильного раствора, температура которого не должна превышать 95°. Во время дубления следует поддерживать температуру дубильного раствора около 90—95° и следить, чтобы он не кипел. Дубление длится 1 час, причем количество дубильной жидкости по окончании дубления должно быть равно тому, которое было взято вначале.

В случае испытания сушеного корья, листьев или корней для анализа применяют дубильный раствор, полученный трехкратным экстрагированием данного сырья в горячей (80—90°) воде. Из 1 кг дубильного сырья получают 8 л дубильного раствора и применяют его так, как описано выше, то есть на 5 г сетематериалов берут 40 мл раствора.

После окончания дубления образцы вынимают и дают им остыть, а затем отжимают поочередно до 100%-ной остаточной влажности в сети в стандартном алюминиевом наперстке с отверстиями, равными 1 мм. Затем берут 5 пробирок емкостью по 15 мл и наливают в каждую по 7 мл одного из перечисленных ниже растворов закрепителя (см. состав растворов). Пробирки с закрепительными растворами устанавливают в металлический штатив и помещают его в заранее подготовленную баню с температурой воды на 8—10° выше той, которая требуется при данном определении.

Состав закрепительных растворов

Раствор I содержит 75 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ + 0,0 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 7 л H_2O
или 1 г - мол $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ + 0,0 г - мол $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Раствор II содержит 75 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 22,5 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 7 л H_2O
или 1 г - мол $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\frac{1}{4}$ г - мол $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Раствор III содержит 75 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 45 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 7 л H_2O
или 1 г - мол $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\frac{1}{2}$ г - мол $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Раствор IV содержит 75 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 90 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 7 л H_2O
или 1 г - мол $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 1,0 г - мол $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Раствор V содержит 75 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 180 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 7 л H_2O
или 1 г - мол $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2,0 г - мол $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Примечание. Сернокислую медь и двуххромовокислый калий берут марки ч. д. а.; pH закрепительного раствора в этом случае 4,5—5,5.

Температуру закрепления для вычерчивания главной характеристической кривой принимаем 65°, так как она близка к оптимальной для большинства различных растительных экстрактов. Однако она не является оптимальной для различных синтанов и сульфитцеллюлозных экстрактов, где мы имеем особенно большое разнообразие свойств. Поэтому для полной всесторонней оценки (снятие паспорта) какого-либо нового вида экстракта необходимо построить три характеристических кривых при температуре закрепления: 30—35, 60—65 и 90—95°.

После того, как в пробирках будет достигнута требуемая температура закрепительных растворов, в каждую из них опускают по одному мокрому образцу отжатой дубленой сети. Закрепление длится 1 час.

По окончании закрепления образцы сетематериалов вынимают, тщательно прополаскивают в воде и анализируют (без сушки) на содержание в них меди электролизом. Анализ лучше проводить одновременно во всех пяти образцах на установке для электроанализа.

Закрепление меди по данным электроанализа

Температура закрепления в °	Номера образцов									
	1		2		3		4		5	
	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %
Еловый экстракт										
35	0,0016	0,16	0,0070	0,70	0,0082	0,82	0,0094	0,94	0,0104	1,04
65	0,0025	0,25	0,0097	0,97	0,0112	1,12	0,0118	1,18	0,0110	1,10
95	0,0028	0,28	0,0104	1,04	0,0122	1,22	0,0120	1,20	0,0106	1,06
Синтан АН										
35	0,0014	0,14	0,0022	0,22	0,0030	0,30	0,0034	0,34	0,0038	0,38
65	0,0018	0,18	0,0028	0,28	0,0040	0,40	0,0044	0,44	0,0044	0,44
95	0,0024	0,24	0,0036	0,36	0,0052	0,52	0,0058	0,58	0,0061	0,61

По данным, приведенным в таблице, построены характеристические кривые (рис. 1 и 2). Знание характеристической кривой является в принципе достаточным для оценки основных свойств анализируемого дубильного экстракта.

Из рассмотрения характеристической кривой можно определить: максимальное содержание закрепленной меди (M_x макс.), добротность дубильного экстракта (D макс.), оптимальное соотношение сернокислой меди и хромпика в закрепителе (K), температурный интервал закрепления (I_m).

Максимальное содержание меди — $M_{\text{макс}}$

Содержание меди M назовем то закрепленное количество меди (в % к весу сети), которое может быть получено в данных условиях. Таким образом, следует различать содержание меди в сети, полученное без применения хромпика в закрепителе $M_{\text{н}}$, и содержание меди, полученное при наличии хромпика в закрепителе $M_{\text{х}}$.

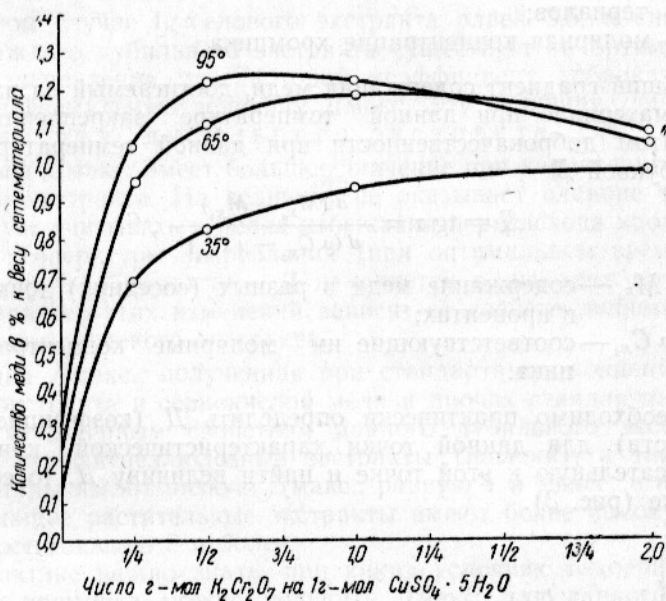


Рис. 1. Характеристическая кривая для елового экстракта.

Для всякого дубильного экстракта нам важно знать то максимальное содержание меди в сети, которое может быть получено при некоторых оптимальных условиях температуры и концентрации хромпика.

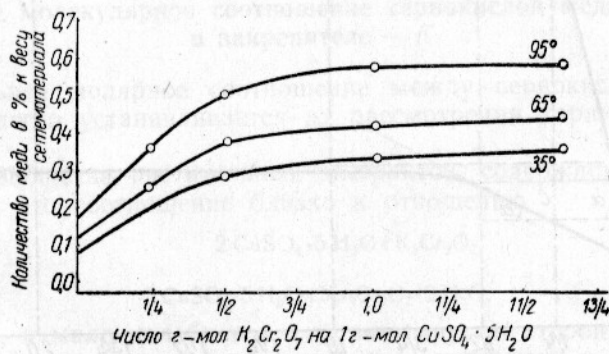


Рис. 2. Характеристическая кривая для синтана АН.

Это максимальное содержание меди обозначаем $M_{\text{х макс}}$. Из рис. 1 и 2 видно, что $M_{\text{х макс}}$ елового экстракта больше, чем синтана АН.

Добротность дубильного экстракта — $D_{\text{макс}}$

Степень окисления веществ дубильного экстракта и связанное с этим закрепление меди зависят от химической природы веществ, составляющих данный дубильный экстракт, что отражается на характере кривой.

Крутизна (интенсивность подъема) характеристической кривой в разных точках определяется градиентом содержания меди — g , который есть производная из содержания меди M_x по молярной концентрации хромпика — μC_x .

$$g = \frac{d M_x}{d \mu C_x},$$

где: M_x — содержание меди, выраженное в процентах к весу сетематериалов;

μC_x — молярная концентрация хромпика.

Наибольший градиент содержания меди, достигаемый на данном дубленом сетематериале при данной температуре закрепления, назовем коэффициентом доброкачественности при данной температуре и обозначим его буквой D

$$D = \operatorname{tg} \alpha = \frac{d (M_{x_2} - M_{x_1})}{d (\mu C_{x_2} - \mu C_{x_1})},$$

где: M_{x_1} и M_{x_2} — содержание меди в разных (соседних) точках кривой в процентах;

μC_{x_1} и μC_{x_2} — соответствующие им молярные концентрации хромпика.

Когда необходимо практически определить D (коэффициент доброкачественности) для данной точки характеристической кривой, надо провести касательную к этой точке и найти величину D , то есть $\operatorname{tg} \alpha$ в данной точке (рис. 3).

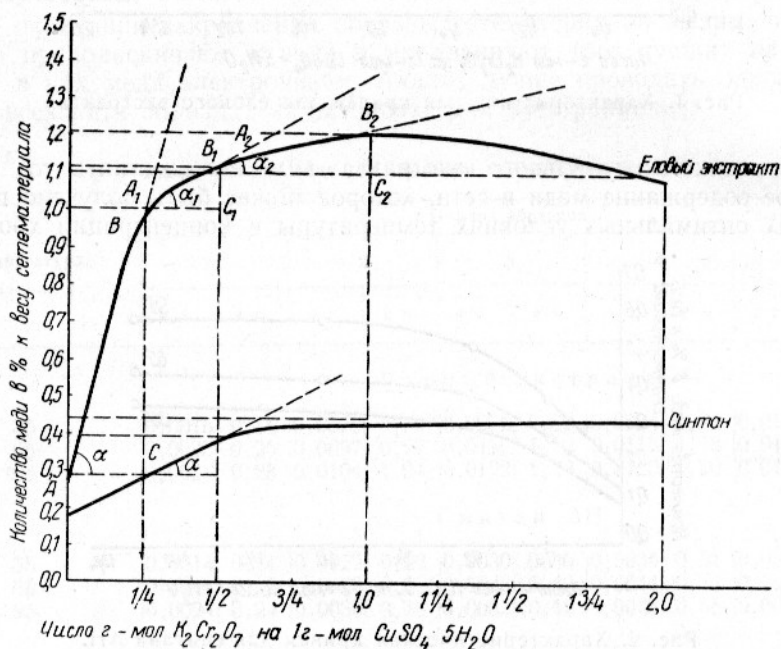


Рис. 3. График для определения величины D (коэффициента доброкачественности) для елового экстракта и синтана; температура закрепления 65° .

Доброкачественность дубильного экстракта определяется максимальной величиной $\operatorname{tg} \alpha$ на данной характеристической кривой.

Рассмотрим треугольник ABC , $A_1B_1C_1$ и $A_2B_2C_2$.

Тангенс угла $\alpha = \frac{BC}{AC}$; $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{B_1C_1}{A_1C_1}$; $\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{B_2C_2}{A_2C_2}$ (т. е. отношению

стороны, противоположащей данному углу, к стороне, прилежащей к этому же углу, в прямоугольном треугольнике).

Таким образом, добротность — $D_{\text{макс.}}$ елового экстракта при температуре закрепления 65° будет равна из треугольника ABC

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AC}.$$

В данном случае $\operatorname{tg} \alpha$ елового экстракта равен 3,5, а синтана — 0,5.

Для каждого дубильного экстракта существует та оптимальная температура закрепления, при которой коэффициент доброкачественности D имеет максимальную величину $D_{\text{макс.}}$ Эту величину $D_{\text{макс.}}$ назовем добротностью дубильного экстракта.

Величина $D_{\text{макс.}}$ имеет большое значение при характеристике данного дубильного экстракта. На величину ее оказывает влияние температура, и это следует учитывать в целях избежания перерасхода хромпика. С изменением температуры закрепления (при оптимальном времени закрепления) фактор добротности — D изменяется в широких пределах. Размеры и характер этих изменений зависят от свойств данного растительного или синтетического экстракта.

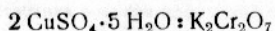
Величина $D_{\text{макс.}}$, полученная при стандартных концентрациях дубильного экстракта и сернокислой меди и прочих стандартных условиях, является характерным свойством данного дубильного экстракта. Так, например, сульфитцеллюлозные экстракты (щелоки), а также и некоторые синтаны имеют низкую $D_{\text{макс.}}$, равную 1 и менее, и напротив, танидсодержащие растительные экстракты имеют более высокую величину $D_{\text{макс.}}$, достигающую 3 и более.

На практике важно знать, при каких условиях температуры и концентрации хромпика можно получить $D_{\text{макс.}}$ для данного дубильного экстракта, так как таким образом мы установим, при каком технологическом режиме возможно получить на консервированных сетематериалах наибольшее количество меди при наименьшем расходе химических материалов.

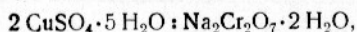
Оптимальное молекулярное соотношение сернокислой меди и хромпика в закрепителе — K

Оптимальное молярное соотношение между сернокислой медью и хромпиком легко устанавливается из рассмотрения характеристической кривой.

Для большинства растительных экстрактов, содержащих таниды и полифенолы, это соотношение близко к отношению



или



то есть 2 : 1, и мало колеблется в ту или другую сторону. Только при отсутствии танидов или большом избытке углеводов и органических кислот это соотношение может резко изменяться.

Температурный интервал закрепления — I_m

Температурным интервалом закрепления I_m называется тот интервал температуры, в пределах которого можно производить закрепление, не снизив содержания меди на сетематериалах менее 0,6%, установленными инструкцией.

Для многих танидсодержащих растительных экстрактов интервал температур, в пределах которых закрепление возможно, довольно ши-

рок: от 30 до 90°. Однако этого нельзя сказать относительно полифенолов и тем более различных синтанов, где наблюдается большое разнообразие химического состава и физико-химических свойств.

ВЫВОДЫ

1. Описанный метод испытания дубильных экстрактов дает возможность определять физико-химические условия (t° ; C и t) наиболее целесообразного использования известных дубильных экстрактов для консервирования сетематериалов.

Рассмотрение кривых и сопоставление основных показателей (содержания меди, добротности, температурного интервала закрепления и др.) дает достаточно подробную характеристику поведения дубильного экстракта при закреплении.

2. Описанный метод дает также возможность определить пригодность для консервирования сетематериалов новых экстрактов растительного или синтетического происхождения и предсказать физико-химические условия, в которых они могут быть применены на практике.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гнамм Х. Г., Дубильные вещества, Научно-хим.-техн. изд., Ленинград. 1927.
2. Иванов Н. И., Методы физиологии и биохимии растений, стр 262, Определение дубильных веществ осаждением желатиной (по Якимову и Куршаковой), Сельхозгиз, 1946.
3. Курсанов А. Н., Определение различных форм дубильных веществ в растениях, Биохимия, т. 6, вып. 3, 1941.
4. Покровская Л. А., Иодометрический метод определения фенолов, «Заводская лаборатория», № 4—5, Металлургиздат, 1945.
5. Чиликин М. М., Иванова Е. М., Зусман М. Н., Рациональные способы консервирования сетей, Снабтехиздат, 1932.
6. Шахкельдиан А. В., Колориметрический метод определения танинов, «Журнал прикладной химии», т. III, вып. 7, ОГИЗ, 1930.
7. Штраусберг Р. В., и Розова З. С., Исследование процесса поглощения танинов дубового экстракта, Бюллетень НИТИ, № 2, 1932.