

Проф. В. И. Минаев.

Разложение растворов многоосновных сернокислых солей алюминия хлопчатобумажным волокном.

(К вопросу об изучении явлений протравления).

(Из лаборатории химической технологии волокнистых и красящих веществ Томского Технологического Института¹⁾).

1. Введение в тему. В исследованиях моих совместно с проф. Шапошниковым²⁾ над количеством протравных окислов тяжелых металлов, осаждаемых и фиксируемых хлопчатобумажным волокном в мерсеризованном и немерсеризованном состоянии, было констатировано, что в противоположность тем явлениям крашения, когда мерсеризованное хлопчатобумажное волокно в равных условиях подготовки и крашения поглощает на 40% больше красителя, чем волокно немерсеризованное, в данном случае отношение мерсеризованного волокна к разложению и фиксированию протрав было как-бы пониженным против соответственного отношения волокна немерсеризованного. Несмотря на то, что количество протравы, фиксируемой мерсеризованным волокном было всегда во всех исследованных случаях неизменно ниже количества протравы, фиксируемой в тех-же условиях немерсеризованным волокном, и несмотря на то, что отношение между этими количествами не подчинялось никакой постоянной закономерности и всегда колебалось от неуволимых причин в широких пределах, все-же сила окраски волокон мерсеризованных и немерсеризованных оставалась одинаковой.

Так как в литературе³⁾ существовало указание на то, что прочность окрасок, фиксированных на протравах, напр. подобных пунцовому, ализариновому адрианополюскому, зависит от внедрения красителя (или соответственно, цветного лака, образуемого протравой и красителем) внутрь субстанции волокна, отмеченный нами факт, количественно-меньшего протравления мерсеризованного волокна стоял как-будто в противоречии с общеизвестной повышенной абсорбционной способностью мерсеризованного хл.-бум. волокна, которое, казалось, должно было поглотить и отложить в себе максимальное количество протравы и быть, следовательно, интенсивнее окрашенным. Мои последующие микроскопические исследования окрашенных различными красителями мерсеризованных и немерсеризованных хл.-бум. волокон⁴⁾ выяснили истинную картину явлений окрашивания и, в частности, констатировали ошибочность вышеприведенного взгляда, связывающего прочность окраски с распределением ее в субстанции волокна. Как было доказано моими исследованиями, протравные окислы тяжелых металлов фиксируются хл.-бум. волокном, независимо от того, мерсеризовано оно или немерсеризовано, главным образом *поверхностно* и, если мерсеризованное волокно даже в этом случае обнаруживает свои повышенные абсорбционные свойства, все же вся протрава лепится только к поверхности

¹⁾ В настоящем экспериментальном исследовании принимали участие мои ученики-студенты (ныне инженер-технологи) Ф. И. Мерзлякин (в 1916 г.), А. Л. Лейфер (1917 г.) и В. Н. Герасимова (1924 г.).

²⁾ «Изв. Общ. сод. разв. мануф. пром.» (Москва) 1904 и 1905 гг. Сообщ. 2 и 3 «О поглощении пигментов мерсеризованным хл.-бум. волокном». Тоже: «Z. f. Farben—u. Textil-Industrie» (Berlin) 1905.

³⁾ Нецкий, Химия органических крас. веществ; русск. перевод с нем. 1896 г., Введение.

⁴⁾ «Изв. Общ. сод. разв. мануф. пром.» XI (1907).

волокна, заполняя всякие поры и углубления как в изгибах и перевитости элементарных волокон, так и в промежутках между волокнами; поскольку поверхность мерсеризованной без натяжения ткани уменьшается ($\approx$ на 20—25%), а элементарные волокна, разбухая и делаясь более или менее цилиндрическими и округлыми, теряют те естественные углубления, что существуют в перекрученных и спавшихся обыкновенных немерсеризованных хл.-бум. волокнах, вполне естественным является и полученный нами результат количественно-меньшего отложения глиноземной протравы на поверхности хл.-бум. мерсеризованной ткани.

Тот цифровой материал, что характеризовал описанное явление, несмотря на всю тщательность и однородность манипуляций протравления и промывок, а также в равной мере тщательность количественных определений, не обнаруживал ни какой закономерности; рассматриваемое явление требовало нового более детального подтверждающего изучения. Именно, этот интересный для теоретического рассмотрения явлений крашения случай представляется очень сложным, если принять во внимание, что протравление совершается протравами различных концентраций и различной основности, при одно-, двух- или многократном плюсовании ткани растворами протрав,—с предварительной подготовкой хл.-бум. волокна ализариновым маслом или без этой масловки,—с применением для разложения протравы на волокне различных воздействий, как-то: выдержки—для того, чтобы волокно само в течение некоторого времени каталитически разлагало растворы протравно-основных солей,—запаривания, промывки большим количеством воды и т. п. Мы ко всему этому прибавляем для сравнительного исследования еще новый фактор—мерсеризацию волокна, зная наперед, что мерсеризация повысит физико-химическую активность инертной целлюлозы. Естественно, что осветить значение каждого в отдельности из названных факторов в их сравнительном сопоставлении, представляется очень интересным для познания того сложного процесса протравления, который имеет громадное значение в колористической технике.

В связи с только что высказанным положением мною и были поставлены опыты протравления хл.-бум. мерсеризованного и немерсеризованного волокна каждый раз в одинаково-равных условиях, при предварительной масловке или без нее, с запариванием протравленных образцов или без запаривания; во всех случаях протравление велось плюсованием в протраве по одному, два и три раза и после каждой операции отбирались образцы для количественных определений фиксированной волокном протравы; наконец, все эти опыты проводились пока с основными серноглиноземными протравами двух концентраций в 10° и 20° Вé при основности $\approx$ 4; предварительные испытания касались также уксусно-глиноземных протрав, имеющих приложение в запарном печатании протравными красителями.

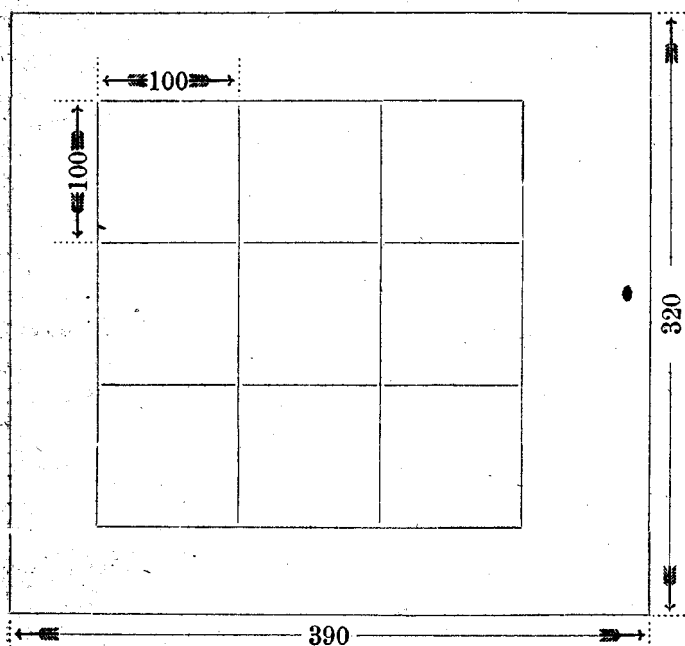
2. Количественное исследование глиноземных протрав, фиксируемых хл.-бум. волокном при протравлении основной серно-глиноземной протравой в 20° Вé.

Подготовка материала. Было заготовлено 25 кусков миткаля; каждый кусок имел размеры 390×320 мм.

На всех кусках в середине были четко карандашом вычерчены квадраты в стороне по 100 мм., числом 9.

Так как миткаль пришлось приобрести из магазина и он был аппретирован крахмальным клейстером, то пришлось его предварительно подвергнуть двойной замочке на солодовой воде (40 гр. солода на 1 литр воды), лежке, промывкам и пр. до полного удаления крахмала с волокон ткани, что устанавливалось иодной реакцией по отсутствию посинения, что

наступало после двухкратной обработки солодовой водой. Ткань от такой обработки немного уменьшилась в своих размерах (приблизительно на 2%);



разграфка квадратов на кусках сохранилась и была лишь усилена и подновлена. Далее все куски были занумерованы.

Мерсеризация. Двенадцать первых кусков (№№ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12) были промерсеризованы раствором Na OH в 31°Be при охлаждении щелока до $+5^\circ \text{C}$; полнота мерсеризации достигалась, как это установлено было мною ранее, двукратной обработкой с промежуточной отмывкой ткани. После мерсеризации ткань получила в среднем усадку в 25% от первоначальных размеров, так как мерсеризация велась без натяжения ткани.

Масловка. Куски миткаля за №№ 1, 2, 3, 4, 5 и 6 (мерсеризованные) и №№ 13, 14, 15, 16, 17 и 18 (немерсеризованные) подверглись теперь обработке 10%-ным раствором ализаринового масла; эта обработка велась двукратным плюсованием с равномерным отжиманием ткани на плюсовке с резиновыми валиками, установленными при определенном постоянном нажиме. Маслованные куски миткаля в равномерно-навернутом на стеклянных палочках состоянии выдерживались в течение 2-х часов в сушильном шкафу при 60°C и затем в течении ночи висели свободно на воздухе при комнатной температуре.

Таким образом в результате вышеописанной подготовки мы имеем:

6 кусков миткаля мерсеризованного и маслованного:

№№: 1, 2, 3, 4, 5, 6.

6 кусков миткаля мерсеризованного, но немаслованного:

№№: 7, 8, 9, 10, 11, 12.

6 кусков миткаля немерсеризованного, но маслованного:

№№: 13, 14, 15, 16, 17, 18.

6 кусков миткаля немерсеризованного и немаслованного:

№№: 19, 20, 21, 22, 23, и 24.

Определение золы в ткани. Кусок миткаля за № 25 служил только для определения золы в нем. Два сожжения дали сходные результаты в 0,07% золы от веса сожженной ткани. В последующих определениях протравных окислов вес воды вычитался из веса фиксированного тканью протравного окисла.

Протрава. Основная серно-глиноземная протрава готовилась по следующему рецепту:

- 1) 350 гр. $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ на 600 куб. см. дест. воды
- 2) 70 гр. $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (кальциниров.) на 300 к. см. воды
- 3) 49,5 гр. $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 10 H_2O на 100 к. см. воды

Все три раствора последовательно холодными сливаются,—сначала 2-ой раствор приливается к 1-му и перед употреблением в дело 3-ий приливается к смеси первых двух; при этом получается раствор плотностью в 25°Be , который разбавлением водою доводится до 20°Be .

Протравление. Все 24 куска заготовленного миткаля плюсятся протравой по 2 раза с промежуточным отжиманием для равномерности пропитыва-

ния волокнистого материала между резиновыми валиками; проплюсованный материал в равномерно навернутом состоянии на стеклянных палочках выдерживался до следующего дня, т. е. около 20 часов. После этого первого протравления материал делится на 2 партии, а именно:

	Партия первая	Партия вторая
Куски №№:	1, 2, 3.	4, 5, 6.
	7, 8, 9.	10, 11, 12.
	13, 14, 15.	16, 17, 18.
	19, 20, 21.	22, 23, 24.

Первая партия для разложения протравы и закрепления протравных окислов на волокне подвергается сразу *промывке* в большом количестве воды до тех пор, пока с ткани не будет сходиться при свободном полоскании, но без выжимания, молочного цвета вода; из этой партии были взяты для аналитических определений куски за №№ 1, 7, 13 и 19. Вторая партия ради тех же целей подвергалась сначала *запариванию* без давления в течение 2-х часов, а затем уже—промыванию в тех же условиях, что и для первой партии, после чего были взяты для аналитических определений куски за №№ 4, 10, 16 и 22.

Оставшиеся после первого протравления куски снова вторично подвергались протравлению того же состава протравкою буквально в тех-же условиях, при чем образцы второй партии в отличие от первых получают каждый раз дополнительно запаривание перед промывкою. Таким образом, были получены образцы от второго протравления за №№ 2, 8, 14 и 20 от первой партии и №№ 5, 11, 17 и 23 от второй партии. И наконец, после третьего протравления получились образцы №№ 3, 9, 15 и 21 от первой партии и №№ 6, 12, 18 и 24 от второй партии. В результате вышеизложенного хода подготовки и протравления мы получили на каждый случай по одному образцу протравленного материала, что видно из следующей схемы, в которой по клеткам расставлены номера соответствующих кусков миткаля:

Число протравлений.	I. Ткань мерсеризована.				II. Ткань немерсеризована.			
	А. Маслована.		Б. Немаслована.		А. Маслована.		Б. Немаслована.	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.
Одно.	4	1	10	7	16	13	22	19
Два .	5	2	11	8	17	14	23	20
Три .	6	8	12	9	18	15	24	21

Для количественного определения фиксированной хл.-бум. волокном протравы был применен способ сжигания протравленной ткани и прокаливании золы¹⁾. Для сжиганий вырезывались из каждого куска по 3 квадратика с общей площадью $3 \times 100 \text{ см.}^2 = 300 \text{ см.}^2$ и для каждого случая производилось по 2 сжигания, чтобы иметь из двух сходящихся значений *среднее*; третье сжигание производилось в случаях получения сильно несходящихся первых двух определений, для чего и было наперед на всех кусках заблаговременно разграфкою подготовлена площадь в 9 квадратиков ($100 \times 100 \text{ мм.}$)

В результате произведенных количественных определений золы протравленных образцов ткани (за вычетом золы самой ткани) получены следующие данные (в миллиграммах):

¹⁾ «Изв. общ. сод. разв. мануф. пром.» 1904—проф. В. Г. Шапошников и В. И. Минаев, сообщения 2 и 3.—А также: Фурман «Исследование об отношении програв к хлопчатобумажной ткани и искусственному алигарину» (Брошюра, изд. 1877 г.).

№№ кусков.	В е с з о л ы.			№№ кусков.	В е с з о л ы.		
	1-ое определе- ние.	2-ое определе- ние.	Среднее.		1-ое определе- ние.	2-ое определе- ние.	Среднее.
1	29.0	28.8	28.9	13	45.0	36.0	40.5
2	28.6	33.8	31.2	14	48.2	40.0	44.1
3	29.6	37.8	33.7	15	54.9	34.7	44.8
4	144.6	128.6	136.6	16	138.4	156.6	147.5
5	228.6	212.6	220.6	17	295.0	254.2	274.6
6	310.4	322.2	316.3	18	407.8	396.6	402.2
7	6.2	4.2	5.2	19	6.2	5.8	6.0
8	7.6	5.6	6.6	20	5.6	8.0	6.8
9	7.8	7.6	7.7	21	10.0	8.4	9.2
10	118.6	94.8	106.7	22	146.8	118.0	132.4
11	195.0	195.0	195.0	23	224.8	256.8	240.8
12	300.6	300.0	300.3	24	350.8	358.6	354.7

Рассматривая отдельные значения этой таблицы, приходится снова констатировать такие колебания в них, кои очень трудно устранить; особенно велики эти колебания в случаях наименьшего протравления, напр., в образце 7 (и других ему близких), где в двух определениях наблюдается разница в 50% (4,2 и 6,2 гр.); за то в случаях наибольшего отложения протравных окислов можно наблюдать близко сходящиеся значения, напр., в образцах 11 и 12 оба определения совпадают (195.0 и 195.0 гр.; 300.6 и 300.0). Характер явления, впрочем, независимо от этих колебаний, остается определенным, ибо разница между 9 и 12 образцами (ср. вышеприведенную схему подготовки и условий протравления, а равно и значения последней таблицы для образцов 9 и 12) чрезвычайно характерна и многозначительна. В виду всего выше-сказанного анализ самого явления в зависимости от условий его выполнения представляется чрезвычайно интересным; для этой цели займемся последовательным сопоставлением полученных данных и прежде всего сведем их в таблицу, составленную порядком аналогичным вышеприведенной схеме (в десяти тысячных долях грамма):

Таблица № 1.

Число протравле- ний.	I. Ткань мерсеризована.				II. Ткань немерсеризована.			
	А. Маслована.		Б. Немаслована.		А. Маслована.		Б. Немаслована.	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.
Одно.	1336	289	1067	52	1475	405	1324	60
Два.	2206	312	1950	66	2746	441	2408	68
Три.	3163	337	3003	77	4022	448	3547	92

Анализ полученных данных протравления будем производить по столбцам. Из данных 1-го столбца мы видим, что фиксирование протравы на мерсеризованной и маслованной ткани с запариванием возрастает на 60—70% с каждым протравлением, а именно:

1366 100%
 2206 162% +62%
 3163 232% +70%

Из рассмотрения данных 2-го столбца также следует, что фиксирование протравы той-же тканью, но без запаривания, хотя и возрастает раз от раза, но весьма незначительно, а именно, на 8%:

289	100%	
312	108%	+8%
337	116%	+8%

Сравнивая-же между собою значение 1-го и 2-го столбцов, мы видим, что для протравления мерсеризованного и маслованного материала *запаривание* имеет весьма существенное значение, так как количество фиксированной протравы для первого случая (в первой строке) в 5 раз, а для третьего почти в 10 раз больше на запаренном образце, чем на незапаренном:

$$\begin{aligned} 1336 : 289 & \approx 4,6 : 1 \\ 2206 : 312 & \approx 7 : 1 \\ 3163 : 337 & \approx 9,4 : 1 \end{aligned}$$

Производя такое же аналитическое исследование значений 3-го столбца, мы видим, что фиксирование протравных окислов мерсеризованным волокном, не подготовленным однако предварительной масловкою, возрастает также от каждого последующего протравления с запариванием на 80% и выше, а именно:

1067	100%	
1950	180%	+80%
3003	280%	+100%

Тоже явление для мерсеризованной не маслованной ткани, протравляемой без запаривания, выражается следующим соотношением:

52	100%	
66	127%	+27%
77	148%	+21%

Сопоставляя между собою значения 3-го и 4-го столбцов, мы ясно видим то громадное и решающее значение, какое имеет *запаривание* на фиксирование протравных окислов хл.-бум. тканью, а именно:

$$\begin{aligned} 1067 : 52 & \approx 20,5 : 1 \\ 1950 : 66 & \approx 29,4 : 1 \\ 3003 : 77 & \approx 40,0 : 1 \end{aligned}$$

Если теперь взять для рассмотрения и сравнения значения 1-го и 3-го столбцов, то можно будет этим самым выявить значение *масловки* при прочих равных условиях; в этом сопоставлении очевидно, что цифры 1-го столбца несколько выше цифр 3-го столбца, а именно, примерно, при одном протравлении—выше на 25%, при двойном—на 13% и при тройном всего лишь на 5%:

$$\begin{aligned} 1336 : 1067 & \approx 125 : 100 \approx 1,3 : 1 \\ 2206 : 1950 & \approx 113 : 100 \approx 1,1 : 1 \\ 3163 : 3003 & \approx 105 : 100 \approx 1 : 1 \end{aligned}$$

Таким образом, как-будто, разность между количествами протрав, фиксированных маслованным и не маслованным мерсеризованным волокном при запаривании постепенно при повторном протравлении сглаживается и сходит на нет и, следовательно, для мерсеризованного волокна значение масловки уменьшается.

Нельзя, конечно, не обратить внимания на то, что фиксирование протравных окислов мерсеризованным немаслованным волокном без запаривания

(см. столбец 4-ый) совершенно ничтожно. При сравнении этих значений столбца 4-го со значениями 2-го столбца мы можем отметить, что масловка все же весьма заметно влияет на разложение основной протравы хл.-бум. волокном без запаривания, а именно, увеличивая количество фиксируемой протравы в этом случае примерно в среднем в $5\frac{1}{2}$ раз против волокна не маслованного и не запаренного:

$$289 : 52 \approx 556 : 100 \approx 5,6 : 1$$

$$312 : 66 \approx 473 : 100 \approx 4,7 : 1$$

$$337 : 77 \approx 616 : 100 \approx 6,2 : 1$$

Из всего вышеизложенного в отношении протравления мерсеризованной ткани можно сделать два главнейших вывода:

1) Запаривание ткани после плюсования ее раствором протравы является главнейшим фактором для разложения растворов основных глиноземных солей на волокне, повышающим во много раз количество фиксируемых волокном металлических окислов.

2) Масловка, как фактор подготовляющий ткань, сам по себе, т. е. в состоянии обособленном от накладывающегося и маскирующего влияния других факторов, также имеет большое влияние на повышенную фиксацию протравы волокнами ткани; однако по сравнению с влиянием запаривания масловка играет подчиненную роль.

Рассматривая аналогичным порядком вторую половину сводной таблицы данных протравления ткани *немерсеризованной* и делая сопоставления, (из столбца 5-го):

1475	100 ⁰ / ₀	
2746	186 ⁰ / ₀	+86 ⁰ / ₀
4022	273 ⁰ / ₀	+90 ⁰ / ₀

или тоже (из столбца 7-го):

1324	100 ⁰ / ₀	
2408	180 ⁰ / ₀	+80 ⁰ / ₀
3547	268 ⁰ / ₀	+88 ⁰ / ₀

мы видим, что под влиянием *запаривания*, как на маслованной ткани, так и на немаслованной, происходит фиксирование довольно значительных масс протравных окислов, при чем нарастание количеств этих последних от каждого последующего плюсования и запаривания происходит в достаточной мере равномерно в пределах от 80 до 90⁰/₀, считая от первоначально-отложившегося окисла.

Сейчас же можно отметить, что соответственные значения для ткани мерсеризованной (столбцы 1-й и 3-й в I половине таблицы), подвергавшейся запариванию при протравлении несколько ниже только что рассмотренных значений. Таким образом, тот отмеченный нами давно факт, что ткань мерсеризованная в свободном состоянии (без натяжения и, следовательно, усевающая в своей площади на $\approx 20\%$) фиксирует на себе *меньше* протравных окислов, чем в соответственно равных условиях ткань немерсеризованная, подтверждается и в настоящем случае. Сопоставляя значения 5-го и 1-го столбцов, а также—7-го и 3-го столбцов, и принимая количество фиксированной протравы по немерсеризованной ткани за 100, находим,

1475	100 ⁰ / ₀	1366	92 ⁰ / ₀ ;	меньше на 8 ⁰ / ₀ (?)
2746	100 ⁰ / ₀	2206	80 ⁰ / ₀ ;	" " 20 ⁰ / ₀
4022	100 ⁰ / ₀	3163	79 ⁰ / ₀ ;	" " 21 ⁰ / ₀
1324	100 ⁰ / ₀	1067	80 ⁰ / ₀ ;	меньше на 20 ⁰ / ₀
2408	100 ⁰ / ₀	1950	81 ⁰ / ₀ ;	" " 19 ⁰ / ₀
3547	100 ⁰ / ₀	3003	85 ⁰ / ₀ ;	" " 15 ⁰ / ₀ ,

что ткань мерсеризованная, соответственно ее усадке от мерсеризации $\approx$ на 20%, фиксирует протравы приблизительно меньше также на 20%; случаи в первой (-8%) и в последней строке (-15%) представляют незначительное по существу исключение, каковое должно быть отнесено за счет случайной неточности в определении.

Цифры 5-го и 7-го столбцов кроме того выявляют значения *масловки* для ткани немерсеризованной, протравляемой при прочих равных условиях с тканью немаслованной; принимая значения 7-го столбца за 100, находим,

1324	100%	1475	111,4%
2408	100%	2746	114,0%
3547	100%	4022	113,4%,

что *масловка* в данном случае повышает количество фиксируемой протравы в среднем на 13% и, таким образом, можно сказать, что *масловка* для ткани немерсеризованной при протравлении с запариванием является фактором крупного значения.

Из сопоставления данных столбца 6-го:

405	100%	
441	109%	+ 9%
448	110%	+ 10% (?)

или тоже столбца 8-го:

60	100%	
68	113%	+ 13%
92	153%	+ 40% (?)

находим, что здесь так же, как и для ткани мерсеризованной, мы получаем значения абсолютно не очень большие и что колебания здесь резче в виду того, что при сравнительно малых количествах фиксируемой протравы всякие погрешности в определениях отражаются сильно на колебаниях в %-ных соотношениях. Но во всяком случае влияние одной *масловки* при протравлении без запаривания становится весьма заметным при сравнении данных 6-го и 8-го столбцов:

$$\begin{aligned} 60 : 405 &\approx 100 : 675 \approx 1 : 6,75 \\ 68 : 441 &\approx 100 : 649 \approx 1 : 6,5 \\ 92 : 448 &\approx 100 : 487 \approx 1 : 4,9 \end{aligned}$$

т. е., что от *масловки* количество фиксируемой протравы увеличивается в среднем в $6\frac{1}{2}$ раз, что очень близко подходит к случаю, рассмотренному выше для ткани мерсеризованной.

Сделаем еще сопоставления для столбцов 5-го и 6-го:

$$\begin{aligned} 1475 : 405 &= 3,6 : 1 \\ 2746 : 441 &= 6,2 : 1 \\ 4022 : 448 &= 9,0 : 1 \end{aligned}$$

а также для столбцов 7-го и 8-го:

$$\begin{aligned} 1324 : 60 &= 22 : 1 \\ 2408 : 68 &= 35,3 : 1 \\ 3547 : 92 &= 38,6 : 1 \end{aligned}$$

Эти сопоставления выражают численно—в какое число раз запаривание повышает количество фиксируемой протравы против протравления без запаривания, при чем особенно резко заметно это влияние на ткани немаслованной (в 22, 35 и почти в 40 раз выше в зависимости от каждого последующего протравления); тоже явление несколько сглаживается на ткани масло-

ванной. Нужно сказать, что это явление почти в тех-же пифрах выражается и для ткани мерсеризованной, что было видно из сопоставлений, приведенных выше в своем месте.

Наконец, сделав последние сопоставления в столбцах за четными номерами, т. е. соответственно, сравнив значения 6-го столбца со 2-м и 8-го с 4-м получим:

$$\begin{array}{ll} 405 : 289 = 100 : 71; & \text{меньше на } 29\% \\ 441 : 312 = 100 : 71; & \text{» » } 29\% \\ 448 : 337 = 100 : 75; & \text{» » } 25\% \\ 60 : 52 = 100 : 87; & \text{» » } 13\% \\ 68 : 66 = 100 : 97; & \text{» » } 3\% (?) \\ 92 : 77 = 100 : 83; & \text{» » } 17\% \end{array}$$

Из этих сопоставлений видно, что мерсеризованная ткань при протравлении без запаривания, как в случае предварительной масловки, так и без нее, фиксирует на себе неизменно меньше протравы, чем в тех-же условиях фиксирует ткань немерсеризованная. Это явление здесь также должно объяснять усадкой ткани мерсеризованной, на уменьшенной поверхности которой откладывается протравленный окисел; если же здесь описываемое явление характеризуется колеблющимися соотношениями, особенно в последних трех строках, то это должно быть объяснено только абсолютно очень малыми количествами, определение которых сопряжено с относительно большими погрешностями. Одним словом, если эту мысль ранее мы высказывали главным образом на основании изучения характера и особенностей микроскопической картины протравных (ализариновых) окрасок ¹⁾, в настоящей работе она вытекает, как логическое следствие, из объективных цифровых значений, полученных в планомерно-задуманном и выполненном исследовании.

Итак, делая сводку всему вышеизложенному анализу исследованного случая протравления, можно в качестве выводов отметить нижеследующее:

1) Во всех случаях протравления *с запариванием* (нечетные столбцы в сводной таблице) нарастание количеств фиксируемой протравы тканью мерсеризованной и немерсеризованной, равно маслованной и немаслованной выражается приростом в среднем около 80%, считая от количества первоначально отложившейся протравы (колебания были от 60 до 100%).

2) Во всех аналогичных случаях протравление *без запаривания* (четные столбцы в сводной таблице) тоже отношение выражается цифрой более низкой, которая к тому-же сильно колеблется—от 1 до 40%; если впрочем отбросить эти крайние случаи, то в среднем нарастание в протравлении выразится в $\approx 20\%$.

3) *Масловка* при протравлении оказывает большое влияние на разложение протрав, вызывая повышенное отложение протравных окислов на 500—600% даже без запаривания; однако, одна масловка без запаривания даже при нескольких повторных протравлениях не может вызвать столь большого отложения протравы на волокне, каковое было-бы вполне достаточно для целей окрашивания. Немаслованная же ткань при протравлении без запаривания фиксирует на себе совершенно ничтожное количество протравы.

4) *Запаривание* при протравлении во всех случаях оказывает громадное и исключительно решающее влияние на количества фиксируемой тканями протравы; влияние масловки в этих случаях отходит на задний план, выражаясь приростом в 15—20% против ткани немаслованной; однако совокупное влияние *масловки с запариванием* все же представляет весьма заметную величину.

5) *Мерсеризованная* без натяжения ткань, получившая около 20—25% усадки в своей площади, во всех случаях, т. е. при предварительной масловке

¹⁾ В. И. Минаев, К вопросу о поглощении пигментов обыкновенным и мерсеризованным хл.-бум. волокном. Сообщ. 6 в «Изв. общ. сод. разв. мануф. пром.» XI (1907) № 5.

или без нее, при протравлении с запариванием или без запаривания, в среднем фиксирует протравы на 20—25% меньше, чем ткань немерсеризованная.

3. Количественное исследование глиноземных протрав, фиксируемых хл.-бум. волокном при протравлении основной серно-глиноземной протравой в 10° Bé.

Вся подготовка материала для этого исследования была проведена в точности так же, как и в предыдущем случае.

Основная серно-глиноземная протрава готовилась по следующему рецепту:

1) 175 гр. квасцов $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$: 300 куб. см. воды.

2) 35 гр. $Na_2 CO_3$ (кальцинированной) : 150 куб. см. воды.

3) 25 гр. $Na_2 SO_4 \cdot 10 H_2O$: 50 куб. см. воды и

4) 1200 куб. см. воды.

От последовательного смешения первых трех растворов получается протрава крепостью в 25° Bé; водую она разбавляется и доводится до 10° Bé.

Самый ход протравления снова велся в точности по той-же схеме, что была дана выше в § 2.

Результаты произведенного количественного исследования золы в протравленных образцах ткани (за вычетом золы самой ткани) могут быть сведены в следующую таблицу (в десяти тысячных долях грамма):

Таблица № 2.

Число протравлений.	I. Ткань мерсеризована.				II. Ткань немерсеризована.			
	А. Маслована.		Б. Немаслована.		А. Маслована.		Б. Немаслована.	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.
Одно.	—	222	—	43	—	258	—	68
Два .	345	260	300	97	487	392	375	139
Три .	604	304	551	148	852	557	683	255

Примечание: По какой-то невыясненной случайности первые цифры в нечетных столбцах, соответствующие первому протравлению с запариванием, оказались весьма низкими и судя по всей схеме мало вероятными, а потому из этой таблицы выброшены.

Сопоставляя и анализируя полученные значения, мы в конце концов находим, что характеристика явления в данном случае—при протравлении раствором основной соли в 10° Bé—остается совершенно такою-же, что и при применении протравного состава крепостью в 20° Bé, с тою только разницей, что полученные теперь значения значительно ниже значений первого случая, рассмотренного выше.

Так, напр., если сравнивать значения II половины этой таблицы с соответственными значениями I половины и приравнивать значения II-ой к 100, то значения I-ой (т. е. для ткани мерсеризованной) будут меньше

а) для протравлений с запариванием—на 20—29%

б) для протравлений без запаривания—на 30—40%

без особой зависимости от предварительной подготовки ткани масловкой, а именно,—имеем

—из столбцов 5-го и 1-го:

$$\left. \begin{aligned} 487 : 345 &= 100 : 71; \text{ меньше на } 29\% \\ 852 : 604 &= 100 : 71; \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 29\% \end{aligned} \right\} \text{ в среднем}$$

—из столбцов 7-го и 3-го:

$$\left. \begin{aligned} 375 : 300 &= 100 : 80; \text{ меньше на } 20\% \\ 683 : 551 &= 100 : 80; \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 20\% \end{aligned} \right\} \sim 25\%$$

—из столбцов 6-го и 2-го:		} в среднем ≈ 35%
392:260=100:67; меньше на 33%	»	
557:304=100:60; »	»	
—из столбцов 8-го и 4-го:		}
139:97=100:70; меньше на 30%	»	
255:148=100:60; »	»	

Соотношения в нечетных столбцах, т.е. при протравлении с запариванием, более выдержаны и ближе подходят к характеризующему явлению; в четных рядах, т.е. при протравлении без запаривания, разность между количествами протравных окислов, фиксируемых тканями мерсеризованной и немерсеризованной, возрастает за пределы, объяснимые соответствием с уменьшением площади ткани при мерсеризации; наиболее вероятной причиной этой разницы в данном случае будет (кроме усадки ткани) менее прочная фиксация протравных отложений без запаривания на поверхности мерсеризованной ткани, чем соответственно фиксирование на поверхности немерсеризованной ткани, не столь уплотненной, как первая, и следовательно более шероховатой и пористой. Результатом этого будет больший отход гидратов протравных окислов с мерсеризованной ткани при промывках после плюсования и лежки.

Кроме всего вышеизложенного не безинтересными будут сопоставления количеств фиксируемой протравы из обоих протравляющих растворов.

Так, если мы сопоставим, напр., значения из столбцов за № 2 обеих таблиц, то мы увидим, что мерсеризованная и маслованная ткань при протравлении *без запаривания* протравами разной плотности фиксирует на себе количества окислов мало различающиеся одни от других, а именно:

При протраве 10°Vé (табл. 2). При протраве 20°Vé (табл. 1).

222	100%	289	130%
260	100%	312	120%
304	100%	337	110%

к тому же разница постепенно уменьшается при повторных протравлениях.

Если мы возьмем значения из столбцов за № 4 обеих таблиц, что будет отвечать протравлению мерсеризованной ткани в немаслованном состоянии и так же без запаривания, то наблюдается обратное явление, — повышенное фиксирование протравных окислов тканью из более слабых по концентрации растворов основных серно-глиноземных солей, что, собственно говоря, так и должно быть, т.е. разбавление названных растворов ведет к их большей неустойчивости и, таким образом, хл.-бум. волокно проявляет свои свойства разлагать протравы в наиболее подходящем и как бы подготовленном к тому состоянии самой протравы:

Из таблицы 2, столбец 4		Из таблицы 1, столбец 4	
43	100%	52	121%
97	100%	66	68%
148	100%	77	52%

Те же соотношения для ткани немерсеризованной по маслованной будут при протравлении без запаривания:

Таблица 2, столбец 6.		Таблица 1, столбец 6.	
258	100%	405	157%
392	100%	441	112%
557	100%	448	80%

и для ткани немерсеризованной и немаслованной:

Таблица 2, столбец 8.		Таблица 1, столбец 8.	
68	100%	60	90%
139	100%	68	50%
255	100%	92	36%

Из последнего соотношения мы видим, что ткань немерсеризованная и немаслованная фиксирует на себе в три раза больше основных окислов из более слабой протравы (255 гр. золы), чем такая же ткань и в тех же условиях из протравы в 20°Вé (92 гр. золы).

Если, впрочем, роль волокна при разложении протрав таким образом выявляется рельефнее при протравлении разбавленными растворами основных серно-глиноземных солей, без запаривания, то при протравлении *с запариванием* мы наблюдаем наибольшее отложение протравных окислов из протрав концентрированных. Достаточно сравнить, например, следующие значения:

Таблица 2, столбец 5.

—	—
487	100%
852	100%

Таблица 1, столбец 5.

1475	—
2746	560%
4022	500%

Это явление представляется нам совершенно нормальным; на самом деле,—при протравлении разбавленными растворами многоосновных серно-глиноземных солей главнейшим фактором для их разложения на волокне является их *неустойчивость* и состояние, близкое само по себе к разложению под влиянием какого-либо побудителя; при протравлении же концентрированными растворами аналогичных протравных многоосновных солей в качестве главнейшего фактора для их разложения на волокне является *запаривание*, фиксирующее сразу относительно громадное количество протравного окисла на волокне, смоченном концентрированным раствором протравы.

Если мы исключим влияние масловки, то из сопоставления:

Таблица 2, столбец 7.

—	—
375	100%
683	100%

Таблица 1, столбец 7.

1324	—
2408	640%
3547	520%

увидим, что отсутствие предварительной подготовки ткани ализариновым маслом не вызывает понижения фиксируемой протравы; некоторому же повышению, что здесь отмечено, можно не придавать существенного значения.

Для полноты картины проведем те же сопоставления и для ткани мерсеризованной и маслованной:

Таблица 2, столбец 1.

—	—
345	100%
604	100%

Таблица 1, столбец 1.

1336	—
2206	640%
3163	520%

То же для ткани мерсеризованной немаслованной:

Таблица 2, столбец 3.

—	—
300	100%
551	100%

Таблица 1, столбец 3.

1067	—
1950	650%
3003	545%

Имеется на лицо полное основание отметить, что во всех последних соотношениях наблюдается замечательное постоянство, что говорит о сходстве явления, протекающего в одинаковых условиях на ткани мерсеризованной и немерсеризованной, при чем здесьшний раз подчеркивается, что в данном случае мерсеризация волокна, как таковая, не влияет заметным образом на разложение протравы и мы, следовательно, имеем новое основание утверждать, как и прежде, что пониженное фиксирование протравы мерсеризованной *без натяжения* тканью зависит прежде всего от сокращения ее площади и, конечно, обуславливается также в некоторой степени изменением физических свойств усевающей от мерсеризации и уплотнившейся ткани или ее поверхности. К этим же выводам ранее мы приходили на основании изучения протравных окрасок под микроскопом.

4. Исследование окрасок, произведенных ализарином по тем же протравленным тканям.

Все остатки от исследованных протравленных тканей были окрашены по заварному типу в пунцовый адрианополюский смесью ализаринов.

Полученные окраски были расположены в табличном порядке соответственно той-же схеме, по которой расположен цифровой материал в таблицах 1-й и 2-й. Уже при *макроскопическом* обзоре окрашенных образцов можно сделать чрезвычайно интересные наблюдения. Чтобы передать здесь без иллюстрации образцами эти наблюдения условимся в таком обозначении:

О—окраски первой степени (самая слабая),

ОО—окраска второй степени (по крайней мере вдвое сильнее предыдущей),

ООО—окраска третьей степени (самая сильная, м. б. вдвое сильнее предыдущей). Конечно, этим способом можно лишь очень приблизительно передать другому свои субъективные впечатления, однако и это вполне достаточно, чтобы отметить явление. Если мы теперь расположим наши обозначения в 1-ой таблице, то получим следующие соотношения.

Таблица 1—bis.

Число протрав- лений.	I. Ткань мерсеризована.				II. Ткань немерсеризована.			
	А. Маслована.		Б. Немаслована.		А. Маслована.		Б. Немаслована.	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.	С запариванием.	Без запаривания.
Одно.	1336 000	289 000	1067 00	52 0	1475 000	405 000	1324 00	60 0
Два.	2206 000	312 000	1950 00	66 0	2746 000	441 000	2408 00	68 0
Три.	3163 000	337 000	3003 00	77 0	4022 000	448 000	3547 00	92 0

Прежде всего бросается в глаза, что самая слабая окраска приходится на образцы в столбах 4 и 8; все шесть образцов, приходящиеся на эти столбцы, окрашены почти совершенно одинаково; при всем желании едва-ли можно найти какие либо преимущества в окраске, ни в интенсивности, ни в нюансе, ткани мерсеризованной.

Окрашенные образцы в столбцах 3 и 7 также выглядят в достаточной мере одинаково. Судя по количествам протравных окислов, осевших на этих тканях, вполне естественно, что эти образцы окрашены значительно (на глаз, —примерно, вдвое) интенсивнее, чем образцы 4-го и 8-го столбцов.

Самым интересным и на первый раз неожиданным является такой факт, что окраски 1, 2, 5 и 6 столбцов являются одинаково интенсивными, несмотря на большую разницу в количествах протравных окислов, зафиксированных на них. Интересно и то, что по количеству протравных окислов 2-й столбец значительно ниже, чем 3-й,—и 6-й ниже, чем 7-й. По количеству зафиксированных окислов гораздо ближе подходят друг другу образцы нечетных столбцов, а именно 1 и 3, а равно 5 и 7. Несомненно, что здесь впечатление полноты, интенсивности и яркости окраски (независимо от количества протравы) обуславливается *масловкой*. Именно отсюда с очевидностью следует, что масловка в физиче-

ском смысле играет колоссальную роль и несомненно гораздо большую, чем мерсеризация, которая, как мы уже не раз отмечали, для случаев протравного крашения не имеет ни какого значения. Во всяком случае первые образцы 5-го и 6-го столбцов говорят о том, что уже однократным протравлением маслованной немерсеризованной ткани и последующим заварным крашением можно достичь в колористическом смысле вполне удовлетворительного результата, при этом запаривание протравы на ткани все же дает окраске некоторый видимый плюс.

Что касается образцов окрасок, соответствующих протравлению раствором в 10°Bé и расположенных по таблице № 2, то, во 1-х, все они окрашены значительно *слабее*; так—образцы в столбцах 3, 4, 7 и 8 все простому глазу кажутся одинаковыми (окрашены в розовой цвет); так-же более или менее одинаковы в окраске образцы тканей в столбцах 1, 2, 5 и 6. И здесь, следовательно, влияние масловки выступает заметно на первый план. Образцы из столбцов 1, 2, 5 и 6 после двух-и трех-кратного протравления в своей окраске достигают едва лишь тех образцов, что в вышеприведенной таблице 1-ой приходится на столбцы 4-й и 8-й, что были оценены знаком 0; розовые же образцы из столбцов 3, 4, 7 и 8 таблицы 2-й могут быть оценены лишь в половину от указанных. Из всего этого следует, что ни один из образцов 2-й таблицы не представляет колористического интереса;—или же интересны только в качестве «ализариновой розы», а отнюдь не в качестве «кумача».

Микроскопическое исследование тех же окрасок из таблицы 1-ой обнаруживает ту-же картину *поверхностного* отложения глыбок цветного лака на волокне, что было в свое время подробно описано мною. Здесь интересно отметить, что расположение этих цветных глыбок на элементарных волокнах из немерсеризованной ткани гораздо более равномерно, чем на волокнах из мерсеризованной ткани; при повторных протравлениях указанная неравномерность постепенно выравнивается.

5. Влияние масловки на полноту протравления и окраски в пунцовом ализариновом крашении.

После того, как было выяснено значение масловки во всех предыдущих случаях крашения, были поставлены новые опыты крашения обыкновенной (т. е. *немерсеризованной*) хл.-бум. ткани в пунцовый адрианополюский, при чем с одной стороны фиксировалось внимание на подготовке ткани ализариновым маслом, и с другой—на различных способах протравления; в качестве одного из способов было применено *химическое* осаждение гидрата окиси алюминия на волокне.

Взято было 6 полос отваренного (не беленого и не аппретированного) миткала; три полосы из них подвергались предварительной масловке 10%-ным раствором ализаринового масла с выдержкой оплюсованного материала в течение 2 часов в сушильном шкафу при 50°C .; другие три полосы шли в дело для последующих сравнений без масловки.

Для протравления была приготовлена протрава с основностью 4, т. е. отвечающая по своему составу формуле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, по следующему рецепту:

270 гр. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
60 гр. Na_2CO_3 кальциниров.
50 гр. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Концентрация протравы определена в 19°Bé .

Протрава обнаружила следующие свойства: 1) при 15-ти-кратном разбавлении водою и 2) при нагревании до 95°C она разлагается, при чем из прозрачного раствора выпадает обильный осадок гидрата окиси алюминия; это и есть те свойства, которыми пользуются при протравлении, прибегая к *запариванию* или промывкам *большим количеством воды*.

Одна пара образцов (маслованный и немаслованный) была подвергнута протравлению, для чего оба образца погружались в вышеописанную протраву

на сутки и после отжимки между резиновыми валиками в навернутом на стеклянную палочку виде выдерживались в течение 12 часов; затем эти операции в той же последовательности были произведены вторично. Для окончательного разложения протравы и фиксирования гидрата окиси алюминия на волокнах образцы подвергались *запариванию* в течении 5 минут, меловке пропуском через суспенз из осажденного мела и тщательной промывке.

Вторая пара образцов подготовленной ткани протравлялась в той же протраве и тем же порядком с той лишь разницей, что для разложения протравы и фиксирования протравных окислов на волокне применялась *промывка* в большом количестве воды (без запаривания!).

Третья пара образцов протравлялась *химическим* путем раствором следующего состава:

192 гр. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
600 куб. см. воды.

Раствор с концентрацией в 23°Bé .

Пропитывание тканей совершалось в течении $1/2$ часа, затем они отжимались и обрабатывались раствором Na_2CO_3 крепостью в 10°Bé также в течение $1/2$ часа. Такого рода обработка повторялась 4 раза и всегда с равномерным промежуточным отжиманием на плюсовке с резиновыми валиками; кроме всего этого образцы еще под конец были выдержаны в течении 12 часов в навернутом состоянии, а затем следовали обычные операции промывки.

Все три пары протравленных образцов подвергались окрашиванию в одинаковых условиях в красильной ванне следующего состава:

0,25 гр. ализарина № 1.
0,50 гр. антрапурпурина.

Крашение велось $1/2$ часа при обыкновенной температуре, 1 час при $60-70^\circ \text{C}$ и $1 1/2$ часа на кипу. Все образцы для оживки подвергались запариванию в автоклаве при давлении в 1 атм. в течение $1/2$ часа, затем следовала мыловка (10 гр. мыла на 1 литр воды) и тщательная промывка; таким образом все образцы были покрашены в равных условиях.

Макроскопические результаты таковы: 1) все шесть образцов окрашены достаточно интенсивно, слабее окрашен немаслованный кусок из третьей пары; 2) наибольшую интенсивность имеют куски маслованные во всех трех случаях протравления; вместе с тем все эти образцы имеют и наибольшую живость в оттенках; 3) все образцы, кроме немаслованного из третьей пары, окрашены равномерно, упомянутый же кусок окрасился очень не равномерно, что впрочем м. б. произошло от случайных причин; 4) наибольшая яркость окраски из всех маслованных принадлежит образцу, протравленному путем *химического* осаждения гидрата окиси алюминия. Этот случай считаем необходимым отметить, так как обычно полагают, что путем химического осаждения протравного окисла нельзя получить такой протравы на волокне, которая дала бы в конечном итоге наиболее ценного цвета ализариновый лак. Мы утверждаем нечто противоположное, при чем видим, что для получения интенсивных окрасок даже нет необходимости производить химическое осаждение 4 раза, как это сделано было в описанном случае. Ближе этот вопрос не исследован.

Считаем в равной мере интересным получить и выяснить условия получения цветных ализаратов алюминия (и др. металлов) на гидрате окиси алюминия, осажденном *вне волокна* путем нагревания или разбавления 4-х основной протравы или же выделенного химическим путем.