

AKADEMIA TECHNICZNO - ROLNICZA  
im. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
w Bydgoszczy



ZESZYTY NAUKOWE

Nr 15

CHEMIA  
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA

(1)

• BYDGOSZCZ 1975



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
im. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
w Bydgoszczy

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 15

CHEMIA  
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA

(1)



BYDGOSZCZ 1975

REDAKTOR NACZELNY

*Zbigniew Kikiewicz*

REDAKTOR NAUKOWY

*Włodzimierz Brandel*

REDAKTOR TECHNICZNY

*Elżbieta Rubaszkiewicz*

Wydano za zgodą Rektora  
Akademii Techniczno-Rolniczej  
w Bydgoszczy



WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ  
W BYDGOSZCZY

---

Druk UMK zam. 526 nakł. 200, ark. wyd. 5 — N-16/14 9 X 74, cena zł 10,—

---

## SPIS TREŚCI

1. Dirska B., Szymura J.: Wstępne wyniki elektronomikroskopowych badań mikrokryształów zeolitów syntetycznych ....	3
2. Frąckiewicz C., Frąckiewicz S.: Metody pośrednie oznaczania kwasów siarkowego i fosforowego w kąpielach do elektropolerowania aluminium .....	11
3. Kin Z., Mierzwiaak B.: Wykorzystanie hydrolizatu bukowego w warzeniu siarczanowym mas celulozowych .....	21
4. Kozłowski K., Borkowska J., Domagała W.: Synteza dwunitrylowiolantronu i kwasu dwukarboksywioiantronowego .....	37
5. Lango D., Lango M., Świontkowski B.: Rozpuszczalność KCL i $K_2CO_3$ w roztworach wodno-glicerynowych(I).....	49
6. Lango D., Lango M., Świontkowski B.: Rozpuszczalność KCL i $K_2CO_3$ w roztworach wodno-glicerynowych(II).....	65
7. Skraga J., Wąsicki A. Kania J. : Zastosowanie wiskozyometru rotacyjnego do badań plastyfikacji ziaren polichloroku winylu .....	73
8. Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K., Zubek I.: Badania wad wyrobów z plastyfikowanego polichloroku winylu .....	87
9. Torzewski B.: Badania laboratoryjne nad hydrolizą wstępną odpadów korowania papierówki bukowej .....	103



Bogdan Dirska  
Jacek Szymura

32.10.75 - 11.11.75 : 0.1.8.2

## WSTĘPNE WYNIKI ELEKTRONOMIKROSKOPOWYCH BADAŃ MIKROKRYSZTAŁÓW ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH

Opracowano efektywną metodę preparacji elektronomikroskopowej dyspersyjnych zeolitów syntetycznych, wykorzystując technikę jednostopniowej bezcieniowej repliki węglowej. Przygotowane wysokorozdzielcze, o dużym kontraście, preparaty-repliki posłużyły do badań granulometrycznych i morfologicznych zeolitów. Dokonano analizy typów form morfologicznych mikrokryształów zeolitów, ujawniając różnice pomiędzy ZK-4A i ZK-5A.

### 1. Wprowadzenie

Mikroskopia elektronowa oddaje bardzo cenne usługi w jakościowych i ilościowych badaniach substancji dyspersyjnych [1,4,9] . Obserwacje tej dużej grupy preparatów metodą mikroskopii elektronowej dostarczają szeregu informacji o kształcie cząstek dyspersyjnych i pozwalają z dużą dokładnością rzędu  $0,005\mu\text{m}$  mierzyć ich średnice, dokonywać szczegółowej analizy rozkładu ich średnic [9] oraz ujawniać defekty na powierzchni mikrokryształów - dyslokacje, uskoki,

szczeliny [3] .

W przypadku zeolitów syntetycznych /sita molekularne/ ma to szczególne znaczenie, ponieważ wymienione cechy powierzchni decydują pośrednio o ich zdolnościach sorpcyjnych. Jakościowe i ilościowe zbadanie własności sorpcyjnych pozwala między innymi na określenie przydatności danego sorbentu do różnych celów przemysłowych np. w charakterze substancji pochłaniającej parę wodną, nośnika określonego katalizatora lub selektywnego sorbentu dla danej substancji itp. . Mikroskopia elektroniczna w powiązaniu z innymi metodami, jak np. badanie izoterm BET, analiza rentgenograficzna, mikrokalorymetria, daje pełny obraz właściwości fizykochemicznych dyspersyjnego materiału chłonnego.

Dotychczas w skali światowej ukazało się bardzo niewiele prac poruszających problem badań zeolitów za pomocą mikroskopu elektronowego zwłaszcza w aspekcie metod preparatywnych [7, 8, 11], zaś w literaturze krajowej zauważa się całkowity brak publikacji z tego zakresu.

Preparowanie substancji porowatych, dyspersyjnych o rozmiarze ziaren rzędu paru mikronów napotyka na duże trudności [6, 10]. Szczególnie dużo kłopotów sprawiają elektronomikroskopowe badania zeolitów. Zastosowana przez Kandykina i Kozlenkwa [5] metoda preparacji trudno rozpuszczalnych i porowatych obiektów proszkowych, polegająca na obróbce replik na siatkach platynowych w uchwycie teflonowym, okazała się w przypadku zeolitów syntetycznych zbyt pracochłonna i mało wydajna.

W wyniku badań podjętych na sitach molekularnych typu A produkcji krajowej, opracowano efektywną metodę sporządzania preparatów elektronomikroskopowych z wymienionych substancji bez użycia kosztownych platynowych siatek nośnych i specjalnych uchwytów teflonowych mocujących siatki-podłoża.



Rezultaty obserwacji wykonanych przez nas preparatów posłużyły do dokonania oceny granulometrycznej zeolitów syntetycznych pod mikroskopem elektronowym. Powyższe badania nigdy dotąd nie były prowadzone i stanowią novum w tym zakresie.

Niniejsze wyniki badań elektronomikroskopowych nad zeolitami syntetycznymi są wynikami wstępnymi. Badania w tej dziedzinie są przez nas kontynuowane w odniesieniu do sit molekularnych krajowych i zagranicznych innych typów.

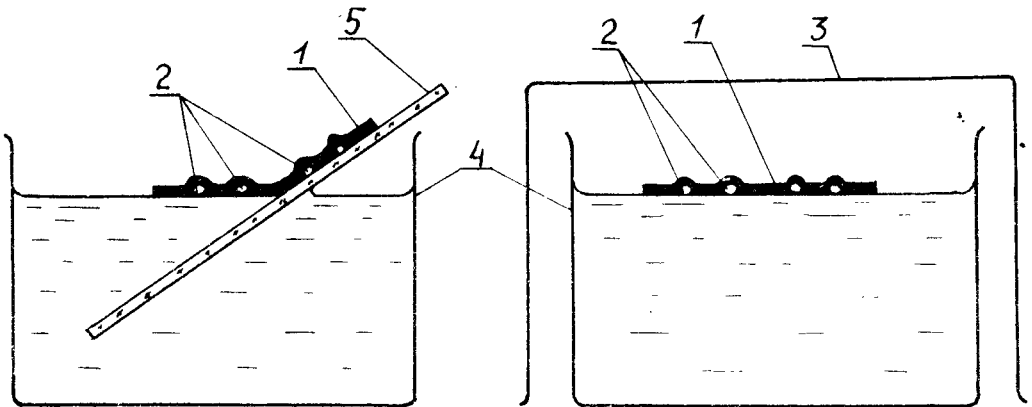
## 2. Część doświadczalna

Do badań użyto próbki zeolitów kapilarnych przed granulacją, produkcji Inowrocławskich Zakładów Sędwych, o następujących oznaczeniach:

- zeolit kapilarny ZK-4A partia J-93,
- zeolit kapilarny ZK-4A partia J-69,
- zeolit kapilarny ZK-5A.

Z próbek zeolitów sporządzono gęste suspensje etanclowe, które następnie dezagregowano na generatorze MSE 100 Watt, 25000 Hz, w ciągu 1 minuty. Na świeżo rozłupaną powierzchnię miki indyjskiej naniesiono w sposób uniemożliwiający wtórną agregację przez delikatne pocieranie gumką "myszką". Wszystkie trzy zawiesiny suszono w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny. Po umieszczeniu płytki mikowej pod kleszczem napyłarki Zeiss Jena, zaopatrzonej w stolik obrotowy, naparowano ją węglem metodą Bradley'a [2] przez około 20 sekund. Natężenie prądu regulowano w zakresie 0-60 A, obroty stclika - 200 obr/min, odległość punktu parowania styk zaostrzonych elektrod grafitowych od powierzchni miki ustalono na 11 cm. Oddzielenie warstwy węglowej od miki realizowano przez zanurzenie tej ostat

niej pod kątem ostrym do powierzchni cieczy do naczynka polietylenowego /rys.1a/ z 20 % kwasem fluorowodorowym produkt handlowy cz . d.a., rozcieńczony wodą w stosunku 1:1 . Całość pozostawiono na okres 10 minut w celu roztworzenia przylegających do repliki ziarenek zeolitu /rys.1b/.



Rys.1 a/ Schemat oddzielania naparowanej warstewki węgla od powierzchni miki; b/ schemat wytrawiania ziaren zeolitu z repliki węglowej. 1- bezcieniowa replika węglowa, 2- cząstki zeolitu, 3- naczynie szklane, 4- naczynie polietylenowe z 20 % HF, 5- płytka mikowa.

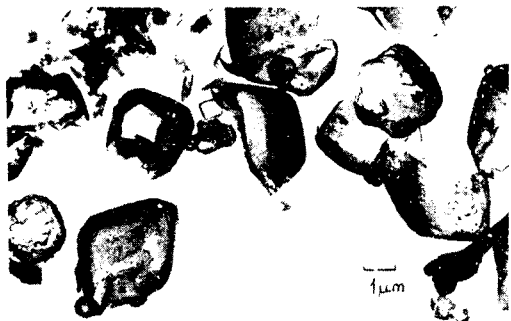
Kolejną czynnością było trzykrotne płukanie bezcieniowych replik węglowych przez przenoszenie ich na świeże powierzchnie wody destylowanej za pomocą paska miki. Dokładnie wypłukane fragmenty replik wyłowiono na miedziane siatki nośne "Tesla" 200 mesh o średnicy 3,05 mm i osuszono paskiem bibuły filtracyjnej. Gotowe repliki bezcieniowe z zeolitów kap'lnych obserwowano pod mikroskopem elektronowym "Tesla" BS-613 napięcie przyspieszające 80 kV . Obrazy końcowe utrwalono na płytach ORWO EU-2.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Elektronmikroskopowe wyniki badań replik z zeolitów syntetycznych przedstawione zostały na mikrofotografiach /rys.2a, 2b, 3/



Rys.2. Mikrofotografie zeolitu syntetycznego ZK-4A  
a/ partia J-93,



Rys.2b/ partia J-69

Szczegółowa analiza typów form morfologicznych ziaren badanych zeolitów pozwoliła na otrzymanie szeregu informacji o charakterystyce granulometrycznej syntetycznych zeolitów kapilarnych.

W przypadku zeolitów ZK-4A stwierdzono obecność następujących trzech form morfologicznych ziaren:

- duże, nieregularne, brylacta kryształy o rozmiarach rzędu 3-5  $\mu\text{m}$ , forma dominująca;
- nieco mniejsze kryształy o postaci regularnych sześciątów, wielkość 1-2  $\mu\text{m}$ , forma najmniej liczna,

- niewielkie formy kuliste o silnie pofałdowanej powierzchni, wielkość około 0,5  $\mu\text{m}$ .

Mikrofotografia zeolitu syntetycznego ZK-5A /rys.3/ różni się od dwóch pozostałych. Obok opisanych już trzech form morfologicznych dobrze widoczne są również małe ziarenka o średnicy około 0,02  $\mu\text{m}$  skupione w większe aglomeraty po kilkadziesiąt sztuk.



Rys.3 Mikrofotografia zeolitu synte-  
tycznego ZK-5A

W miejsce nieregular-  
nych form brylastych poja-  
wiły się tej samej wielkoś-  
ci prawis regularne ośmio-  
ściane.

Wstępne badania morfo-  
logii powierzchni ziaren  
wykazują istnienie dużej  
ilości pofałdowań i uskoków.

#### Literatura

1. Berl W.G.: Physical methods in chemical analysis vol.1, second revised Ed., Academic Press, New York London 1960, s.577-580.
2. Bradley D.E.: Brit J.Appl.Phys., 5, 65 /1954/.
3. Geil P.H.: Polymer Single Crystals, Interscience Publishers John Wiley and Sons. New York-London-Sydney 1965.
4. Kay D.; Techniques for electron microscopy, second Ed., Blackwell Scientific Publ.Oxford 1967.
5. Kondykin J.M.. Kozlenkow L.N.: Zaw.Lab., XXXII, 2,190 /1966/.
6. Leontiew E.A., Łukjanowicz W.M.: Żurn.Fiz.Chim.,32,1922 /1958/.
7. Lipkind B.A.: Adsorbenty ich połączenie, swoistwa i primisnie-  
nije, Izd.Nauka Leningrad 1971.
8. Materiały Wtorej Wsiesojuznoj Konferencji Sintieticzeskich Ceo-  
litow, Akademia Nauk ZSKR, Izd.Nauka, Moskwa 1965.
9. Schimmel G : Metodika Elektronnoj mikroskopii, Izd.Mir Moskwa  
1972.
10. Zemljanowa D.I., Ljapina A.M.: Zaw.Lab., XXIX, 8,960 1963 .
11. Żdanow S.P., Jegorowa E.N.: Chimija ceolitow, Izd.Nauka, Moskwa  
1968.

ВСТУПИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ МИКРОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

## Резюме

Разработана методика получения образцов из дисперсных цеолитов для электронмикроскопических исследований на основе одноступенчатых реплик. Полученные реплики, имеющие большой контраст и хорошее разрешение, использовано для произведения гранулометрических и морфологических исследований цеолитов. Анализ микрокристаллов цеолитов показал разницу между ЗК-4А и ЗК-5А.

THE INITIAL RESULTS OF ELECTRON MICROSCOPIC  
INVESTIGATIONS OF SYNTHETIC ZEOLITES  
MICROCRYSTALS

## Summary

The effective specimen preparation method of dispersion synthetic zeolites for electron microscopy was elaborated. The technique of single-stage unshadowed replica was applied in preparation samples. On the base of prepared replicas with strong contrast and good resolution the granule-metric and morphological examines of zeolites were doing. The differences between morphological forms of particles ZK-4A and ZK-5A were shown.



Cecylia Frąckiewicz  
Stanisław Frąckiewicz

METODY POŚREDNIE OZNACZANIA KWASÓW  
SIARKOWEGO I FOSFOROWEGO W KĄPIELACH DO  
ELEKTROPOLEROWANIA ALUMINIUM

Zbadano możliwość oznaczania metodami pośrednimi kwasu siarkowego i fosforowego w kąpielach typu Battelle'a do elektropolerowania aluminium. Kwas siarkowy oznaczano metodą polegającą na wydzieleniu jonów siarczanowych w postaci  $BaSO_4$ , rozpuszczeniu osadu w wersenianie dwusodowym i odmiareczkowaniu jego nadmiaru roztworem  $MgCl_2$ . Kwas fosforowy oznaczano metodą polegającą na wydzieleniu jonów fosforanowych w postaci  $MgNH_4PO_4$ , po uprzednim oddzieleniu jonów glinowych za pomocą jonitów, rozpuszczeniu osadu w roztworze  $HCl$  i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu. Stwierdzono, że zastosowane metody pozwalają otrzymać wyniki dokładne i powtarzalne.

## 1. Wprowadzenie

Większość wyrobów z aluminium i jego stopów poddaje się anodowemu utlenianiu w celu nadania ich powierzchni większej twardości i odporności na wpływy atmosferyczne. Jednym z etapów przygotowawczych przed oksydowaniem aluminium jest elektrochemiczne polerowanie powierzchni, które często prowadzi się w kąpeli typu Battelle'a

[1]. Langford [2] nie podaje metody analizowania tego typu kąpieli. Wydaje się, że możliwość kontrolowania i w związku z tym korygowania składu kąpieli do elektropolerowania może przyczynić się zarówno do oszczędności materiałowych, jak również zmniejszenia ilości ścieków w zakładach stosujących proces elektropolerowania aluminium.

Świeża kąpiel typu Battelle'a stanowi roztwór wodny zawierający w  $1 \text{ dm}^3$  900 g kwasu fosforowego, 250 g kwasu siarkowego i 80 g bezwodnika kwasu chromowego. W trakcie procesu elektropolerowania w kąpielu powstają jony  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ . W skład kąpieli wchodzi zatem dwa mocne kwasy - siarkowy i chromowy /dwuchromowy/ oraz jeden kwas średniej mocy - fosforowy. Alkalimetryczne oznaczenie tzw. "wolnych kwasów" wydaje się trudne zarówno ze względu na możliwość wytrącania się fosforanów glinowego i chromowego, jak również ze względu na zmianę równowagi między jonami dwuchromianowymi i chromianowymi w czasie miareczkowania. Dlatego postanowiono oznaczać zawartość kwasu siarkowego i fosforowego metodą pośrednią, to jest na podstawie zawartości jonów siarczanowych i fosforanowych. Przy przeglądzie odpowiednich metod analitycznych brano pod uwagę przede wszystkim te, które można wykonać możliwie szybko i których wykonanie nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury ani rzadkich i trudno dostępnych odczynników. Opracowana metoda analityczna powinna być możliwa do wykonania w średnio wyposażonym laboratorium kontroli technicznej.

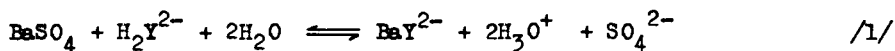
## 2. Część doświadczalna

Spośród wielu znanych metod oznaczania siarczanów [5] postanowiono sprawdzić przydatność metody polegającej na wytrąceniu osadu siarczanu barowego, rozpuszczeniu go w nadmiarze wersenianu dwusodowego i cdmiareczkowaniu nieprzereagowanego wersenianu czterem



chlorku magnezowego wobec czerni eriochromowej T.

Przygotowano roztwór wzorcowy kwasu siarkowego i oznaczono w nim stężenie jonów siarczanowych metodą wagową w postaci  $BaSO_4$ . Przygotowano także roztwór pomocniczy zawierający pozostałe składniki kąpieli do elektropolerowania aluminium o następujących stężeniach wyrażonych w  $g/dm^3$ :  $H_3PO_4$  - 900,  $CrO_3$  - 160,  $Cr^{3+}$  - 40 i  $Al^{3+}$  - 50. Mieszając określone objętości roztworu wzorcowego z roztworem pomocniczym i wodą destylowaną, otrzymywano roztwory imitujące rozcieńczone kąpiele do elektropolerowania o różnych, ale dokładnie znanych zawartościach  $H_2SO_4$ . W roztworach tych oznaczano zawartość jonów siarczanowych w następujący sposób. Pobierano próbkę odpowiadającą około 0,3 g kąpieli do elektropolerowania, dodawano 5  $cm^3$  HCl /1+1/, 20  $cm^3$  alkoholu etylowego i ogrzewano do wrzenia w celu zredukowania jonów dwuchromianowych. Następnie rozcieńczano próbę około 100  $cm^3$  wrzącej wody destylowanej i podczas intensywnego mieszania dodawano kroplami 5  $cm^3$  5% roztworu  $BaCl_2$ . Po około 30 minutach osad odsączano przez "twardy" sączek i przemywano wodą destylowaną do zniknięcia w przesączu reakcji na jony chlorkowe. Osad z sączkiem przenoszono do zlewki, w której przeprowadzano strącanie, dodawano z pipety 20  $cm^3$  mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego i 10  $cm^3$  25% roztworu  $NH_3$ . Zawartość zlewki ogrzewano do całkowitego rozpuszczenia osadu zgodnie z reakcją:



/ $H_2Y^{2-}$  - skrócony zapis jonu wersenianowego/. Po ostudzeniu i rozcieńczeniu wodą destylowaną do około 150  $cm^3$ , dodawano czerni eriochromowej T i odmiareczkowywano nadmiar wersenianu za pomocą mianowanego roztworu  $MgCl_2$  do zmiany barwy roztworu z niebieskiej na fioletową.

W celu zmniejszenia przeszkadzającego wpływu jonów  $Al^{3+}$  i  $Cr^{3+}$  na wynik oznaczenia, przeprowadzono próby strącania osadu  $BaSO_4$  w obecności wersenianu dwusodowego jako czynnika maskującego [4]. Ponieważ kompleksy  $Cr^{3+}$  i  $Al^{3+}$  z wersenianem w środowisku kwaśnym tworzą się powoli, to przed strącaniem  $BaSO_4$  analizowany roztwór ogrzewano przez około 30 minut z dodatkiem wersenianu. Pozostałych warunków oznaczenia nie zmieniano. Wyniki przeprowadzonych badań zestawiono w tabelicy 1.

Tabela 1

Wyniki oznaczeń zawartości kwasu siarkowego w kąpielach do elektropolerowania aluminium

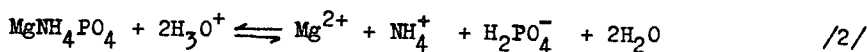
Stężenie $H_2SO_4$ w $g/dm^3$	Średni wynik oznaczenia w $g/dm^3$	Odchylenie standardowe w $g/dm^3$	Błąd względny w %	Uwagi
160,3	155,5	9,8	-3,0	
229,0	223,6	4,9	-2,4	
297,7	293,1	1,3	-1,5	
160,3	157,3	3,5	-1,9	Podczas strącania $BaSO_4$ kationy trój- dodatnie maskowano wersenianem
229,0	224,5	1,3	-2,0	
297,7	296,8	0,0	-0,3	

Próby wydzielenia jonów fosforanowych jedną z najbardziej uniwersalnych metod, to jest w postaci fosforomolibdenianu amonowego zakończyły się niepowodzeniem, prawdopodobnie ze względu na dość duże stężenie kwasu siarkowego w kąpeli [4]. W oparciu o wskazówki Welchera [7] i Marzenki [3] przeprowadzono próby wydzielenia jonów fosforanowych w postaci fosforanu amonowo-magnezowego w obecności

takich związków, jak  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , kwas cytrynowy, tiron /pirokatehino - 3,5-dwusulfonian sodowy/ kompleksujących jony  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ . We wszystkich zbadanych przypadkach, z niewyjaśnionych bliżej przyczyn, mas-kowanie okazało się niewystarczające i w czasie strącania fosforanu amonowo-magnezowego powstawał koloidalny osad wodorotlenków. W związku z tym postanowiono oddzielić trójdotannie kationy metali od anionów za pomocą jonitów.

Przygotowano roztwór wzorcowy kwasu fosforowego i oznaczono w nim stężenie jonów fosforanowych metodą wagową w postaci  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Przygotowano również roztwór pomocniczy zawierający pozostałe składniki kąpieli do elektropolerowania aluminium o następujących stężeniach wyrażonych w  $\text{g/dm}^3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 250,  $\text{CrO}_3$  - 160,  $\text{Cr}^{3+}$  - 55,  $\text{Al}^{3+}$  - 50. Mieszając określone objętości roztworu wzorcowego z roztworem pomocniczym i wodą destylowaną otrzymywano roztwory imitujące rozcieńczone kąpiele do elektropolerowania o różnych stężeniach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Próbkki tych roztworów odpowiadające około 0,3 g kąpieli do elektropolerowania przepuszczano przez kolumnę wypełnioną silnie kwaśnym kationitem w formie wodorowej /stosowano kationit produkcji węgierskiej "Varion KS"/. Kolumnę jonitową stanowiła rurka szklana o średnicy wewnętrznej 18 mm i wysokości 300 mm z kapilarną rurką przelewową, zapewniającą stałe zwilżenie złoża jonitowego. Na dnie kolumny wtopiona była płytka ze szkła porowatego. Przed napełnieniem kolumny kationit namoczono w wodzie destylowanej w ciągu 24-ch godzin. W celu przeprowadzenia jonitu w formę wodorową przepuszczono przez kolumnę około  $200 \text{ cm}^3$  1 molowego roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i następnie przemyto kolumnę wodą destylowaną do chwili, gdy eluat z kolumny miał odczyn obojętny. Po przepuszczeniu roztworu badanego kolumnę przemywano około  $100 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Do eluatu z kolumny dodawano  $5 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  /1+1/ oraz 2-3 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  i ogrzewano do wrzenia w celu utlenienia jonów  $\text{Cr}^{3+}$ . Stwierdzono bowiem, że jony

$\text{Cr}^{3+}$ , w przeciwieństwie do jonów  $\text{Al}^{3+}$ , nie ulegały całkowitej wymianie w stosowanej kolumnie jonitowej. Po utlenieniu jonów  $\text{Cr}^{3+}$  do roztworu dodawano 5  $\text{cm}^3$  10% roztworu  $\text{MgCl}_2$  i powoli, podczas ciągłego mieszania, 20  $\text{cm}^3$  12% roztworu  $\text{NH}_3$ . Po upływie około 30 minut osad odsączano przez "średni" sącdek i przemywano wodą destylowaną. Sącdek z osadem przenoszono do zlewki, w której przeprowadzano strącanie i dodawano z pipety 25  $\text{cm}^3$  mianowanego roztworu  $\text{HCl}$ . Po rozpuszczeniu osadu zgodnie z reakcją:



roztwór rozcieńczano wodą destylowaną do około 150  $\text{cm}^3$ , dodawano 2-3 krople 1% alkoholowego roztworu zieleni bromokrezolowej i odmia - reozkwywano nadmiar kwasu mianowanym roztworem  $\text{NaOH}$  do zmiany barwy z żółtej na niebieską. Wyniki oznaczeń zawartości jonów fosforanowych w przeliczeniu na kwas fosforowy w kąpielach do elektropolerowania przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń zawartości kwasu fosforowego w kąpielach do elektropolerowania aluminium

Stężenie $\text{H}_3\text{PO}_4$ w $\text{g/dm}^3$	Średni wynik oznaczenia w $\text{g/dm}^3$	Odchylenie standardowe w $\text{g/dm}^3$	Błąd względny w %
685,4	687,9	3,8	- 0,4
920,5	918,0	4,4	- 0,3
1151	1149	17	- 0,2

### 3. Omówienie wyników i wnioski

Z zestawienia zawartego w tabelicy 1 wynika, że początkowo zastosowana metoda oznaczania kwasu siarkowego daje wyniki nieco zaniżone. Jest to spowodowane zapewne częściowym współstrącaniem się siarczanu glinowego i chromowego z osadem  $BaSO_4$ . W czasie rozpuszczenia osadu w amoniakalnym roztworze wersenianu, kationy trójodwartnie, podobnie jak jony  $Ba^{2+}$ , tworzą rozpuszczalne związki kompleksowe. W osadzie siarczanów stosunek molowy  $Ba^{2+} : SO_4^{2-} = 1:1$ , natomiast  $Me^{3+} : SO_4^{2-} = 2:3$  i dlatego jony wersenianowe związane z  $Al^{3+}$  i  $Cr^{3+}$  odpowiadają mniejszej ilości jonów  $SO_4^{2-}$  niż jony wersenianowe związane z  $Ba^{2+}$ . Jak wynika z dalszej części tabelicy 1 dodatek wersenianu w czasie strącania osadu  $BaSO_4$  powoduje przynajmniej częściowe maskowanie kationów trójodwartnich, co wpływa na zmniejszenie błędów wywołanego współstrącaniem.

Ponieważ jednak maskowanie przedłuża czas wykonania oznaczenia o około 30-40 minut, wydaje się, że w warunkach fabrycznych oznaczenie należy wykonywać według pierwszej, prostszej wersji metody.

W większości znanych metod oznaczania jonów fosforanowych przeszkadzają jony glinowe i dlatego należy je usuwać lub maskować. Oddzielanie kationów glinowych od anionów za pomocą kolumny jonitowej, w rozpatrywanym przez nas układzie, okazało się metodą skuteczną i stosunkowo prostą w wykonaniu. Należy uwzględnić również fakt, że raz przygotowana /zregenerowana/ kolumna jonitowa może służyć do kilku oznaczeń. Wyniki oznaczeń zawartości kwasu fosforowego w kapielach do elektropolerowania zestawione w tabelicy 2 pozwalają stwierdzić, że zaproponowana metoda daje dokładne i powtarzalne rezultaty.

## Literatura

1. Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne. WNT, Warszawa 1968.
2. Langford K.E.: Analiza kąpieli galwanicznych. PWT, Warszawa 1956.
3. Marczenko Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej. PWN, Warszawa 1959.
4. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. PWN, Warszawa 1965.
5. Szal J., Cygański A.: Wiadomości chemiczne, 26, 685, 1972.
6. Szarło G.: Metody analitycznej chemii. Tom II, Izd. "Chimia", Moskwa 1969.
7. Welcher F.J.: Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego. WNT, Warszawa 1963.

КОСВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ В ВАННАХ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ АЛЮМИНИЯ

## Резюме

Исследована возможность определения косвенным методом серной и фосфорной кислот в ваннах типа Баттелля для электролитической полировки алюминия. Серную кислоту определено выделением сульфат-ионов в виде  $\text{BaSO}_4$  с последующим растворением полученного осадка в двунаатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и оттитрованием избытка реактива раствором  $\text{MgCl}_2$ . Определение фосфорной кислоты основано на выделении фосфат-ионов в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  с предварительным отделением ионов алюминия с помощью ионитов. После растворения осадка в HCl оттитровано избыток реактива. Установлено, что примененные методы дают точные и воспроизводимые результаты.

INDIRECT METHODS OF SULPHURIC AND PHOSPHORIC  
ACIDS DETERMINATION IN ALUMINIUM ELECTROPOLISHING BATH

Summary

The possibility of sulphuric and phosphoric acids determination in Battelle's aluminium electropolishing bath has been investigated.

Sulphuric acid has been determined by reducing sulphate ions in form of  $\text{Ba SO}_4$ , dissolving the settlements in disodium versenate, and its back titration by means of  $\text{MgCl}_2$  solution. Phosphoric acid has been determined by reducing phosphate ions in the form of  $\text{Mg NH}_4 \text{ PO}_4$  after the previous isolating aluminium ions by means of ionites, dissolving the settlements in HCl solution, and acid back titration. It has been proved that the methods used enable obtaining precise and reproducible results.





Zygmunt Kin  
Bogusław Mierzwiak

## WYKORZYSTANIE HYDROLIZATU BUKOWEGO W WARZENIU SIARCZANOWYM MAS CELULOZOWYCH

Praca przedstawia wyniki badań doświadczalnych, dotyczących wykorzystania hydrolizatu bukowego do hydrolizy wstępnej zrębków bukowych. W wyniku wstępnych badań stwierdzono, że hydrolizat bukowy może być wykorzystany do otrzymywania mas celulozowych. Proces jednak musi być tak prowadzony, aby w toku hydrolizy następował rozkład pentoz zawartych w dodanym do reakcji hydrolizacie; otrzymany w wyniku dehydratacji furfural musi być natychmiast odprowadzany ze środowiska, aby nie powodował wtórnej kondensacji z ligniną.

### 1. Wprowadzenie

Masy celulozowe otrzymywane w wyniku normalnego roztworzenia alkalicznego, na skutek zachowawczości tego procesu względem struktury morfologicznej włókien drzewnych, powodują - przy ich przerobieniu w procesie wiskozowym na włókna sztuczne - duże trudności technologiczne.

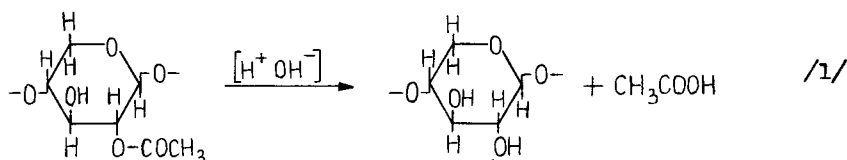
Jeżeli jednak przed procesem roztwarzania alkalicznego drewno zostanie poddane działaniu środowiska kwaśnego w podwyższonej temperaturze, otrzymuje się produkt o zupełnie innej charakterystyce, całkowicie przydatny do przeróbki chemicznej, a pod niektórymi względami, na przykład polimolekularności, przewyższający nawet masy celulozowe siarczynowe.

Procesem hydrolizy wstępnej drewna sosnowego zajmował się Surewicz [11], który dokładnie ten proces zbadał i opisał.

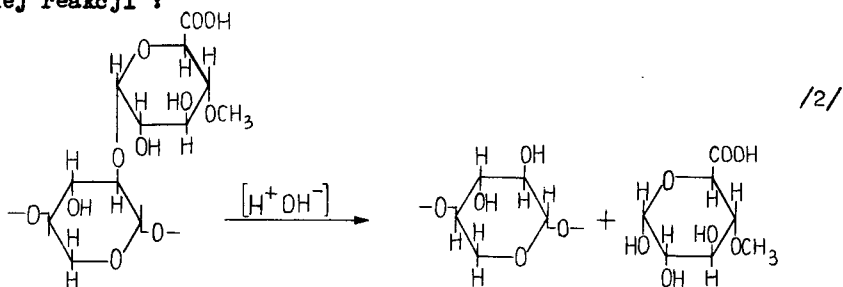
Hydroliza wstępna drewna liściastego była również przedmiotem licznych badań [1,3,4]. Odmienny skład chemiczny drewna liściastego powoduje, że procesy chemiczne zachodzące podczas hydrolizy wodnej są bardziej złożone niż przy hydrolizie wstępnej drewna iglastego.

Jednym z głównych składników drewna liściastego jest octan glikuronoksyłanu /około 29 - 30 % w drewnie bukowym/.

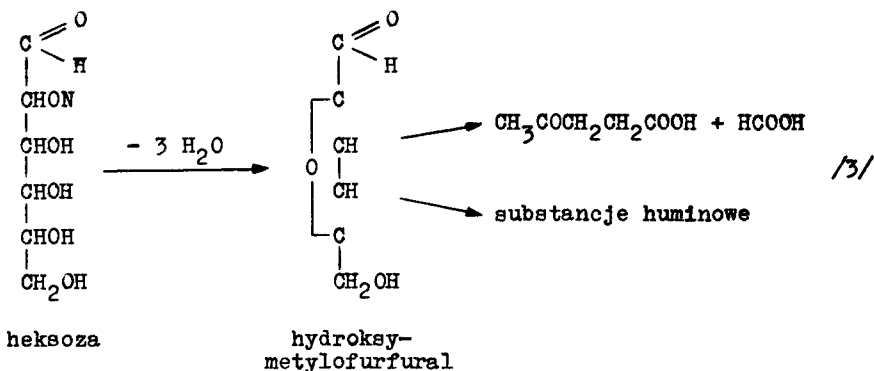
W przypadku hydrolizy wodnej drewna bukowego początkowo zachodzi deacetylacja octanu glikuronoksyłanu [5] :



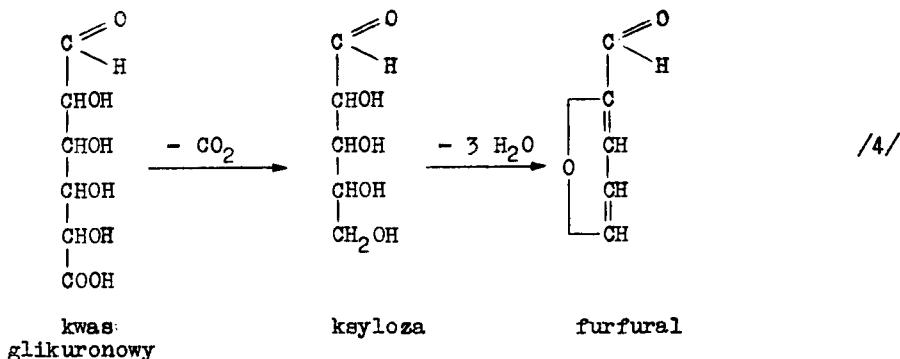
W wyniku tej reakcji powstaje kwas octowy i w miarę postępu hydrolizy zwiększa się stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ , które przyspieszają dalszą hydrolizę polisacharydów, co przedstawia równanie poniżej podanej reakcji :



Reakcja deaoetylacji polisacharydu rzutuje na cały proces hydrolizy. Od jej przeprowadzenia zależą wszystkie reakcje wtórne, które towarzyszą głównej reakcji hydrolizy polisacharydów, np.:



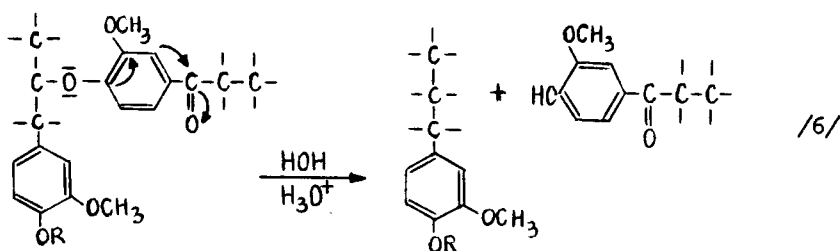
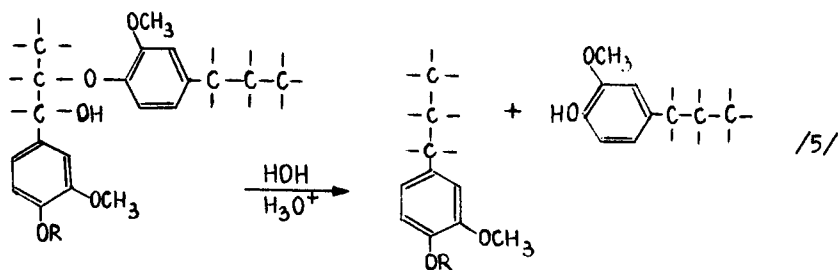
Zawarte w drewnie bezwodniki kwasów uronowych ulegają przy hydrolizie początkowo dekarboksylacji do pentoz, pentozy zaś szybko dehydratyzują się na furfural;



Głównie jednak w warunkach hydrolizy wstępnej drewna bukowego /temperatura 443 - 448K (170 - 175°C) / z ksylozy powstaje furfural.

W procesie hydrolizy ulegają również zmianom niewęglowodanowe składniki drewna.

Według badaczy radzieckich [10] możliwe są następujące schematy hydrolitycznej destrukcji ligniny :

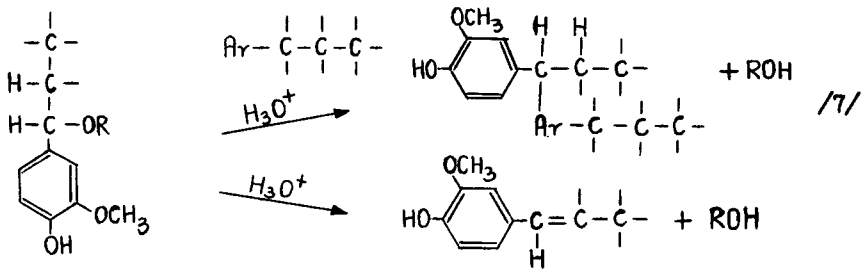


R = H lub Alk

Jak widać ze schematów, w wyniku destrukcji hydrolitycznej ligniny powstają nowe grupy fenolowe i benzylowo-alkoholowe, a więc nowe aktywne centra w makrocząsteczce ligniny. Te nowe aktywne centra w ligninie pod wpływem kwasu sprzyjają reakcji kondensacji i inaktywacji ligniny. Pojęcie inaktywacji ligniny zostało wprowadzone przez uczonych radzieckich [8] i oznacza ono szerszej pojętą kondensację ligniny a także ostatnie stadium procesu, w którym następuje w ligninie nagromadzenie nowych wiązań C - C, tworzących siatkę przestrzenną.

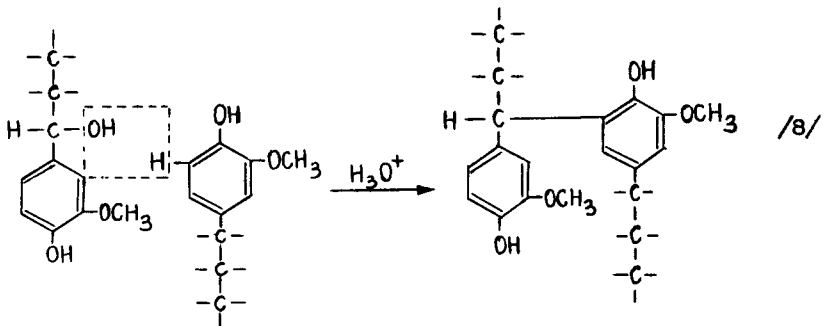
Aktywnym reakcyjnym ośrodkiem, z którego rozwija się reakcja kondensacji prowadząca do inaktywacji ligniny jest węgiel sprzężony z wolną grupą fenolową.

Schemat przekształceń może być następujący :

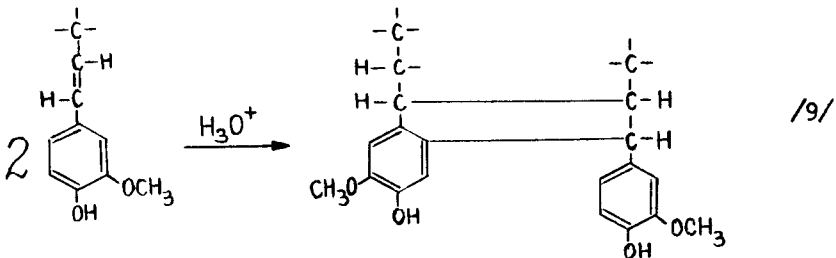


A więc reakcja kondensacji może przebiegać według dwóch schematów:

a/ kondensacja w położenie 5 :



b/ kondensacja w położenie 6 :



W trakcie ogrzewania drewna liściastego w kwaśnym środowisku wodnym, powstaje jak wiadomo furfural, który również może reagować z ligniną, tworząc z nią polimery typu ligniny hydrolityznej. Jak również wiadomo, lignina hydrolityczna trudno się siarczynuje, jednak podczas warzenia alkalicznego przechodzi do roztworu [2].

Podczas hydrolizy wodnej drewna liściastego w temperaturze 443-453K /170 - 180°C/ powstaje znaczna ilość substancji huminopodobnych z rozkładu węglowodanów. Produkty nie są rozpuszczalne, ale są sorbowane przez drewno i potem oznaczane razem z ligniną, co prowadzi do faktycznego zwiększenia jej zawartości w hydrolizowanym drewnie [9].

W rezultacie ciepło-wodnej obróbki drewna liściastego w pierwszej fazie lignina częściowo się rozpuszcza, potem w miarę podwyższania temperatury następuje jej inaktywacja i kondensacja z jednoczesną sorpcją substancji huminopodobnych. Częściowe rozpuszczanie się ligniny z jednoczesną sorpcją humin prowadzi do zmniejszenia w "ligninie" zawartości grup metoksyłowych. Wzmoczoną inaktywację potwierdzają również wyniki utleniania nitrobenzenem pozostałości drewna z tą "ligniną", a mianowicie otrzymuje się znacznie mniejsze ilości aldehydów aromatycznych, w porównaniu z utlenianiem drewna nie poddanego działaniu wody w wyższej temperaturze.

Badanie widma absorpcji w paśmie 330 - 215 nm wykazało pojawienie się maksimum w 280 nm, a także w 215 - 220 nm, co uwarunkowane jest obecnością nie tylko ligniny, lecz także i obecnością produktów rozkładu węglowodanów w badanej próbce [9].

Hydroliza wodna zapewnia dobre warunki impregnacji, gdyż drewno w wanniku jest całkowicie pokryte wodą i dzięki temu reakcje hydrolizy zachodzą równomiernie we wszystkich przekrojach drewna. Podczas przemysłowej hydrolizy moduł cieczy wynosi 3,5 : 1 i daje duże ilości rozcieńczonego hydrolizatu. Wykorzystanie tego hydrolizatu

stanowi dotychczas zagadnienie nierozwiązane.

Pustelnik ze współpracownikami [9] badał hydrolizę wodnoparową drewna bukowego. W doświadczeniach tych stwierdził, że na wydajność i własności mas celulozowych dominujący wpływ wywiera czas i temperatura. Stosowanie hydrolizy wodno-parowej wymaga większego zużycia alkaliów czynnych, o około 5 %, w porównaniu z hydrolizą wodną. Wadą hydrolizy wodno-parowej jest poza tym przedłużenie całkowitego turnusu gotowania o około 20 %, w porównaniu z metodą stosującą hydrolizę wodną, zaletą zaś - brak hydrolizatu w ściekach.

Badaniem wpływu zawracania hydrolizatu do hydrolizy wstępnej na własności mas celulozowych bukowych przeznaczonych do przerobu chemicznego zajmowali się również Łapińska i Szkudlarek [6]. Stwierdzili oni, że dodanie hydrolizatu do hydrolizy wstępnej powodować może trudności w otrzymaniu dobrych mas celulozowych, przeznaczonych do przerobu chemicznego.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Metoda i wyniki badań

Celem podjętych w Zespole Technologii Celulozy w WSI w Bydgoszczy badań było dokonanie oceny hydrolizy wodnej z dodatkiem hydrolizatu odciągniętego z poprzednich warzeń drewna bukowego, przetwarzanego następnie metodą siarczanową. W badaniach głównych uwagę zwrócono na hydrolizę, a w szczególności badano wpływ dodatku hydrolizatu na wydajność i własności masy celulozowej niebielonej.

Do badań użyto drewna z Zakładów Celulozowo - Papierniczych w Świeciu.

Hydrolizę wstępną i warzenie siarczanowe przeprowadzono w garnku o pojemności 10 dm<sup>3</sup>. Do autoklawu wprowadzano 2000 g b. s.

zrębków bukowych. Moduł cieczy wynosił 3,5 : 1. Hydrolizę wstępną prowadzono w następujących warunkach:

czas podgrzewania do temperatury 448K /175°C/ - 90 minut,  
 czas ogrzewania w temperaturze 448K /175°C/ - 70 minut,  
 czas odgazowania - 60 minut.

Podczas ogrzewania w temperaturze maksymalnej odprowadzono opary, które skraplano w ilości około 1000 cm<sup>3</sup>. Przy obniżaniu ciśnienia również schładzano opary, których ilość wynosiła około 1600 cm<sup>3</sup>.

Po zakończonej hydrolizie odciągano resztę hydrolizatu i do wurnika wprowadzano ług biały o własnościach:

alkalia ogólne	-	120,2 g NaOH/dm <sup>3</sup>
alkalia czynne	-	94,8 g NaOH/dm <sup>3</sup>
siarczkowość	-	30,0 % .

Warunki roztwarzania przedstawiały się, jak następuje :

czas podgrzewania do temperatury 441 K /168°C/ - 120 minut,  
 czas ogrzewania w temperaturze 441 K /168°C/ - 30 minut.

Ilość dozowanych alkaliów zmieniano od 18-21 % Na<sub>2</sub>O w odniesieniu do drewna.

Do hydrolizy używano hydrolizatu bukowego z Zakładów Celulozowo - Papierniczych w Świeciu, o następującym składzie :

sucha substancja	-	4,50 %,
kwasowość w przeliczeniu na CH <sub>3</sub> COOH	-	2,21 %,
substancje redukujące	-	3,25 %,
ksyloza	-	1,81 %,
furfural wolny	-	0,50 %
ph	-	3,5 .



Kontrolę hydrolizy przeprowadzano przez analizę kondensatu i hydrolizatu. Oznaczano ilość kondensatu i hydrolizatu oraz furfural - metodą bromianometryczną [6]. Kwasowość kondensatu /hydrolizatu/ wyrażano w %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i w  $\text{cm}^3$  0,1 n NaOH na 10  $\text{cm}^3$  kondensatu lub hydrolizatu. Podczas roztwarzania oznaczano w żugu powarzelnym alkalia czynne, skład żugu warzelnego oraz wskaźniki analityczne masy celulozowej: liczbę Kappa, lepkość, białkość,  $\alpha$ -celulozę, pento - zany według Modrzejewskiego [7].

## 2.2. Omówienie wyników badań

Doświadczenia przeprowadzano według metodyki podanej uprzednio. Warunki hydrolizy: woda, moduł 3,5 : 1, czas - 90 + 70 + 60 minut, temperatura 448K /175°C/.

Tablica 1

### Analiza kondensatu

	Furfural		Kwasowość w % $\text{CH}_3\text{COOH}$	Kwasowość w $\text{cm}^3$ 0,1 n NaOH na 10 $\text{cm}^3$ kondensatu
	%	g		
$d_1 = 1000$	0,19	1,90	1,20	12,0
$d_2 = 1600$	1,34	21,50	1,26	25,0
D = 2600	0,90	23,40	1,23	-

$d_1$  - ilość kondensatu otrzymana w trakcie hydrolizy,

$d_2$  - ilość kondensatu otrzymana przy odgazowaniu w ciągu 60 minut.

Pozostałość po hydrolizie poddano roztwarzaniu alkalicznemu.

Jak widać z tablicy 1 w założonych warunkach hydrolizy otrzymuje się 23,4 g furfuralu na 2000 g drewna, co stanowi 1,17 % furfuralu w stosunku do drewna.

Tabela 2

Wpływ warunków roztwarzania na własności masy celulozowej niebielonej. Warunki hydrolizy: woda, moduł 3,5:1, czas - 90 + 70 + 60 minut, temperatura 448K /175°C/; Warunki roztwarzania: temperatura - 441K /168°C/, czas - 120 + 30 minut, ilość alkaliów zmienna - 17,18,19,20,21 % Na<sub>2</sub>O w stosunku do drewna

Nr dośw.	Średni % furfuralu w kondensacie	Kwasowość w % CH <sub>2</sub> COOH	Ilość al- kaliów w % Na <sub>2</sub> O w stosunku do drewna	Zawartość alkaliów czynnych po warzeniu 3 g NaOH/dm <sup>3</sup>	Własności i wydajność masy niebielonej				
					Liczba Kappa	Lepkość cP	Pentozowy %	Białość %	Wydajność %
1	0,90	1,23	17	0,4	29,6	50,1	2,52	15,5	34,0
2	0,90	1,23	18	1,2	20,0	40,1	2,50	17,0	33,0
3	0,90	1,25	19	3,4	18,0	35,1	2,39	20,0	32,0
4	0,89	1,24	20	4,6	12,0	31,2	2,45	25,0	30,0
5	0,92	1,23	21	5,5	7,6	21,7	2,40	30,0	29,3

Wpływ hydrolizatu dodawanego w 1-szym stopniu warzenia /w hydrolizie wstępnej/ na własności otrzymanej masy i wydajność furfuralu

W tej serii doświadczeń do wody w 1-szym stopniu warzenia dodawano zmienne ilości hydrolizatu zamiast wody, utrzymujące ten sam moduł cieczowy.

Hydrolizę przeprowadzono według metodyki podanej w punkcie 2. 1. i w warunkach identycznych, jak w poprzednich doświadczeniach.

Po odciążeniu hydrolizatu dodawano ług biały w ilości 20 %  $\text{Na}_2\text{O}$  w stosunku do drewna i warzono, jak wyżej.

Wyniki badań zestawiono w tablicy 3.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, co następuje : wraz z dodatkiem hydrolizatu wzrasta wydajność furfuralu w otrzymanym kondensacie i optymalnie, przy 45 % dodanego hydrolizatu, wynosi ona 60,2 g na 2000 g drewna, co stanowi 3,0 % wydajności furfuralu w stosunku do drewna. Otrzymana masa celulozowa jest ciemniejsza, posiada wyższą zawartość ligniny - w konsekwencji mniejsza jest również wydajność masy celulozowej. Zawartość alkaliów czynnych w ługu czarnym spada do 1,2 g  $\text{NaOH}/\text{dm}^3$ .

Badanie wpływu maksymalnej temperatury i ilości alkaliów na jakość masy celulozowej

Poprzednie badania wykazały /patrz tablica 3/, że ze wzrostem kwasowości środowiska hydrolizy /zwiększony dodatek hydrolizatu/ zmieniają się w istotny sposób warunki reakcji -hydroliza jest bardziej intensywna, otrzymuje się masy o mniejszej lepkości. Złagodzenie intensywności hydrolizy można między innymi osiągnąć przez obniżenie temperatury warzenia. Jednoczesne obniżenie alkaliów czynnych w ługu czarnym wskazuje, że ilość alkaliów dozowanych w II-gim stopniu warzenia jest mała. Biorąc powyższe wywody pod uwagę, prze -

Tablica 3

Wpływ dodatku hydrolizatu na własności masy niebielonej i wydajność furfuralu.  
 Warunki hydrolizy: 2000 g drewna, moduł 3,5:1, czas: 90+70+60 minut, temperatura 448K /175°C/, zmienne ilości hydrolizatu: 10, 20, 30, 40, 45 %; Warunki warzenia alkalicznego: temperatura 441K /168°C/, czas: 120+30 minut, ilość alkaliów 20 % Na<sub>2</sub>O w stosunku do drewna

Nr dośw.	% hydrolizatu w l-szym stopniu warzenia	Furfural		% furfuralu w stosunku do drewna	Kwasowość w % CH <sub>3</sub> COOH	Pozostakność alkaliów czynnych po warzeniu 3 g NaOH/dm <sup>3</sup>	Własności i wydajność masy celulozowej niebielonej				
		%	g				Liczna Kappa	Iepkość CP	Białość %	Wydajność brutto %	Pentozary %
6	10	1,02	26,60	1,33	1,34	4,0	12,5	29,8	25,0	30,1	2,5
7	20	1,12	29,00	1,45	1,36	3,4	15,2	28,1	24,0	29,2	2,4
8	30	1,74	45,20	2,26	1,54	2,6	16,8	27,2	25,0	30,0	2,8
9	40	2,10	54,80	2,74	1,80	2,0	20,0	23,4	24,3	30,0	-
10	45	2,32	60,20	3,01	2,00	1,2	26,0	22,0	23,2	29,7	-

Tablica 4

Wpływ maksymalnej temperatury hydrolizy na jakość masy celulozowej. Warunki hydrolizy: 2000 g drewna, moduł 3,5:1, czas - 90+/0+60 minut, temperatura 438 /165°C/, 443K /170°C/, 448K /175°C/, ilość hydrolizatu 45 %; Warunki warzenia alkalicznego: temperatura - 441K /162°C/, czas - 120+30 minut, ilość alkaliów - 21 % Na<sub>2</sub>O w stosunku do drewna

Nr dośw.	Temperatura hydrolizy K /°C/	Kondensat			Kwasowość w % CH <sub>3</sub> COOH	Pozostałość alkaliów czynnych w kługu czarnym g NaOH/dm <sup>3</sup>	Wydajność i własności masy celulozowej				
		% furfuralu	g furfuralu	% furfuralu w stosunku do drewna			Liczba Kappa	Lepkość cp	Białość %	Wydajność %	Pentozany %
11	438 /165/	1,74	45,20	2,26	1,72	6,2	28,2	60,2	15,5	36,0	3,42
12	443 /170/	2,30	59,80	2,99	2,00	3,2	12,4	40,2	25,8	31,0	2,60
13	443 /170/	2,32	60,20	3,01	2,02	3,3	11,2	39,2	26,2	30,6	2,55
14	448 /175/	2,44	63,80	3,19	2,02	2,2	7,4	21,2	30,0	29,0	2,48

prowadzono szereg warzeń obniżając temperaturę hydrolizy do 443 K /170°C/, a podwyższając ilość alkaliów w II-gim stopniu warzenia.

Wyniki doświadczeń zestawiono w tablicy 4.

Wyniki uzyskane i przedstawione w tablicy 4 wskazują, że przez obniżenie temperatury hydrolizy do 443 K /170°C/ można osiągnąć dobrą wydajność furfuralu /3,0 % w stosunku do drewna/ i dość dobrą masę celulozową niebieloną: liczba Kappa 11 - 12, lepkość 39 - 40 cP.

### 3. Wnioski

Uzyskane w toku pracy doświadczalnej wyniki pozwalają wyciągnąć następujące wnioski :

a/ wykorzystanie hydrolizatu do powtórnej hydrolizy wstępnej drewna bukowego jest możliwe. Oczywiście technologia warzenia musi być zmieniona tak, aby wprowadzone do reakcji pentozy dehydratować do furfuralu. Opary zawierające furfural muszą być ciągle z procesu usuwane. Przez ciągłe usuwanie furfuralu z warnika zapobiega się jego kondensacji z pozostałymi składnikami drewna;

b/ do hydrolizy wstępnej można zawracać całą uzyskaną w wyniku hydrolizy ilość hydrolizatu, co stanowi 40 - 45 % roztworu hydrolizującego;

c/ optymalne warunki hydrolizy: moduł 3,5 : 1; temperatura 443 K /170°C/, czas: podgrzewanie wsadu - 90 minut, hydroliza w temperaturze maksymalnej - 70 minut, odgazowanie - 60 minut;

d/ opracowana metoda musi być sprawdzona na skalę półtech - niczną.

## Literatura

1. Chomin Z.: Prz.papiern., 19, 4, 1963.
2. Chroł J.S., Gromow W.S.: Chem.Drew., 1, 287, 1968.
3. Gajdos J.: Bulletin Vyskumneho ustawu papieru a celulcza., II, Bratislava, 1959.
4. Kin Z., Pisohinger E.: Badanie hydrolizy drewna bukowego /*Fagus silvatica*/ w środowisku rozcieńczonego kwasu octowego. BTN, Bydgoszcz, 1-12, 1966.
5. Kin Z.: Prz.papiern., 25, 8, 1969.
6. Łapińska I., Szkudlarek M.: Wpływ zawracania hydrolizatu do hydrolizy wstępnej na własności mas celulozowych bukowych przeznaczonych do przerobu chemicznego. Praca niepublikowana, ICP, Łódź 1966.
7. Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J.: Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym. P.Ł., Łódź 1966.
8. Nikitin W.M.: Chem.Drew., 7, 37, 1971.
9. Pustelnik Cz., Łapińska I., Stupińska U.: Prz.papiern., 25, 363, 1969.
10. Reznikow W.M., Siefko J.W., Suchaja T.W.: Chem.Drew., 2, 67, 1968.
11. Surewicz W.: Bl.C.L.Cel.-Pap., 1, 6, 1951.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗАТА БУКОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ В СУЛЬФАТНОЙ ВАРКЕ  
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАСС

## Резюме

Работа представляет результаты опытных исследований касающихся использования гидролизата буковой древесины для предварительного гидролиза буковой древесины. В результате первоначальных исследований констатировано, что гидролизат буковой древесины может быть использован для получения целлюлозных масс. Однако процесс должен проводиться так, чтобы во время гидролиза происходило разложение пентов заключенных в гидролизате добавленном к реакции; получаемый в результате дегидратации сурфурол должен быть тотчас же отведен из этой среды, чтобы не вызвать вторичной конденсации с лигнином.

UTILIZATION OF HYDROLIZATE BEECH IN  
KRAFT PULPING OF CELLULOSE PULPS

Summary

The work presents the results of experimental research as far as the utilization of hydrolizate beech for initial hydrolysis of beech shavings are concerned. It has been discovered as result of the initial research, that the hydrolizate beech can be utilized for obtaining cellulose pulps.

The process must be conducted in such a way, that in the progress of hydrolysis the decomposition of pentoses, embodied in the hydrolizate, added to the reaction, isto be followed.

The furfural obtained as result of dehydration must be carried away from the medium at once, to avoid a repeated condensation with lignin.



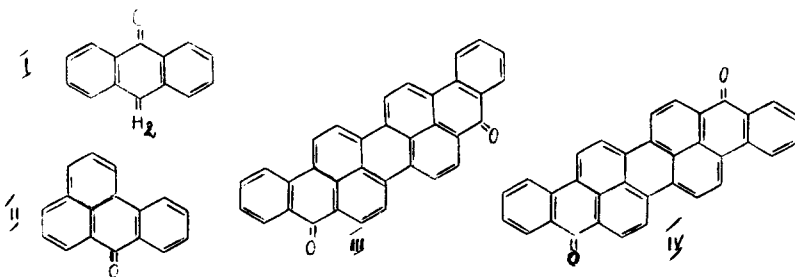
Kazimierz Kozłowski  
Jadwiga Borkowska  
Włodzimierz Domagała

### SYNTEZA DWUNITRYLOWIOLANTRONU I KWASU DWUKARBOKSYWIOLANTRONOWEGO

Otrzymano dwunitrylowiolantron w reakcji cyjanku sodowego z dwubromowiolantronem. Hydroliza otrzymanego dwunitrylowiolantronu roztworem wodorotlenku sodowego daje kwas wiolantronodwukarboksylowy.

#### 1. Wprowadzenie

Jedną z ważniejszych grup antrachinonowych barwników kadziowych stanowią karbocykliczne pochodne antronu /I/. Do tej grupy należą pochodne benzantronu /II/, pochodne wiolantronu /III/ i izowiolantronu /IV/.



Barwniki kadziowe w większości stanowią policyklo ketonowe pochodne antrachinonu. Nie wszystkie jednak nadają się do praktycznego wykorzystania jako barwniki kadziowe. W dużej mierze wiąże się to ze zdolnością oksydacyjno - redukcyjną układu chromoforowego chinonów.

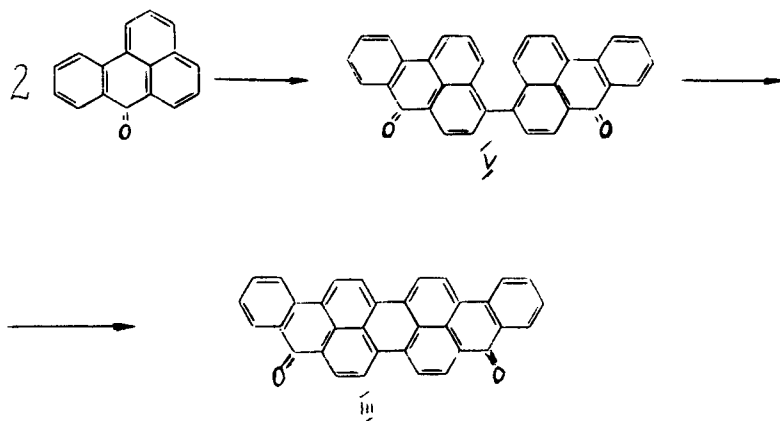
Porównując wielkości potencjałów oksydacyjno - redukcyjnych poszczególnych orto i para chinonów można się przekonać, że jednym z najodpowiedniejszych układów chinonowych dla barwników kadziowych jest układ para chinoidowy. Tylko nieliczne barwniki kadziowe posiadają jedną grupę ketonową, natomiast większość tych barwników charakteryzuje się obecnością dwóch, lub więcej tych grup związanych w pierścieniu sześcioczołowym. Podczas redukcji grupy karbonylowej  $C = O$ , najczęściej podsiarczonym sodowym /proces skadziowania/, tworzy się grupa karbohydroksylowa  $C - OH$  charakteryzująca barwnik kadziowy.

Podczas skadziowania barwników zawierających dwis lub więcej grup  $C = O$  mogą ulec redukcji nie wszystkie grupy karbonylowe, tzn., że proces może się zatrzymać na etapie semichinonu. Takie częściowo zredukowane barwniki kadziowe stanowią mieszaninę leuko związku i barwnika. Mieszanina taka w środowisku zasadowym, a zwłaszcza w obecności NaOH tworzy stosunkowo trwałe roztwory koloidalne o dużej substancywności do włókien celulozowych. Policyklo ketony o odpowiednio dużej cząsteczce można zaliczyć do barwników kadziowych pod warunkiem, że tworzą roztwory koloidalne i si-mikoloidalne.

Antrachinon i jego proste pochodne ulegają wprawdzie skadziowaniu, nie mogą jednak być zastosowane jako barwniki kadziowe gdyż nie tworzą roztworów koloidalnych /zbyt mała jest ich cząsteczka/ i nie posiadają długiego łańcucha wiązań sprzężonych. O przydatności barwnika kadziowego decyduje także rozmieszczenie

grup ketonowych w cząsteczce. Niektóre izomery doskonałych barwników kadziowych są w ogóle nieprzydatne do barwienia ze względu na położenie grup ketonowych /6/.

Dwubenzantron, zwany także wiolantronem został otrzymany po raz pierwszy w roku 1905 przez Bally'ego, podczas stapiania benzantronu z wodorotlenkiem potasowym w temperaturze 453 - 498 K /180 - - 225°C/. Jest on substancją o barwie czarnofioletowej o temperaturze topnienia 663 - 668 K /490 - 495°C/. Stwierdzono, że podczas alkaliowego stapiania benzantronu II proces przebiega przez stadium kondensacji odwodarniającej z wytworzeniem dwubenzantronu V, który w wyższej temperaturze ulega odwodarniającej cyklizacji do dwubenzantronu-wiolantronu /7/



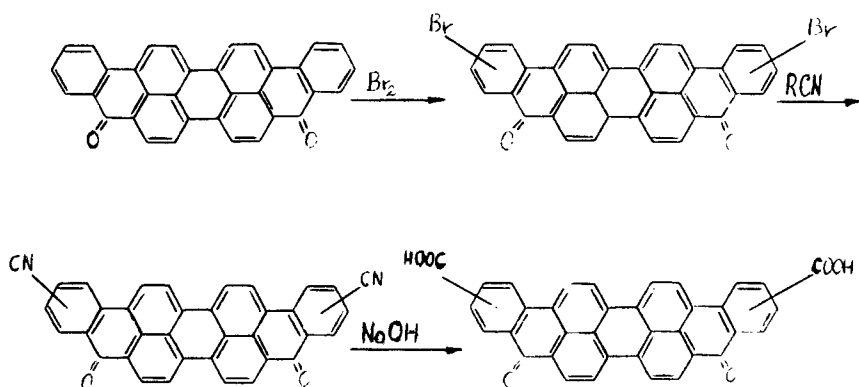
Przez działanie alkaliów na benzantron w środowisku alkoholowym w temperaturze 373 K /100°C/, można otrzymać dwubenzantronuyl jako produkt końcowy /4/. Stwierdzono, że 2,2'-dwubenzantronuyl ulega cyklizacji nie tylko pod wpływem wodorotlenku potasowego, ale także pod wpływem kwasowych czynników kondensujących i utleniających, takich jak kwas siarkowy i dwutlenek manganu /2/. Pochodne wiolantronu mogą zawierać w cząsteczce jeden lub więcej atomów halogenu. Do najważniejszych halogenopochodnych wiolantronu należą :

jedno, dwu i trójbromowiolantron, dwubromodwumetoksywiołantron oraz dwu i czterochlorowiołantron. Halogenopochodne wiołantronu są dobrymi barwnikami kadziowymi. Różnią się od siebie odcieniami błękitu, jedynie dwubromometoksy wiołantron daje wybarwienie zielone.

Niniejsza praca miała na celu otrzymanie kwasu wiołantronodwukarboksylowego drogą wymiany bromu na grupę nitrylową. Hydroliza grupy nitrylowej prowadzi do kwasu wiołantronodwukarboksylowego.

## 2. Metodyka badań

Przebieg syntezy dwucyjanowiołantronu i kwasu wiołantronodwukarboksylowego został zaplanowany następująco :



Wiołantron został otrzymany według metody opracowanej przez I.P.O. Zgierz na drodze kondensacji benzentronu do 2,2'-dwubenzantronu, a następnie do wiołantronu. Otrzymany wiołantron poddano bromowaniu w kwasie chlorosulfonowym w temperaturze pokojowej około 293 K /20°C/ przez 12 godzin /1/.

Otrzymany dwubromowiolantron posiadał temperaturę topnienia 737 K /464°C/. Zawartość bromu oznaczona na drodze spalania wynosiła 25,9 %. Zawartość bromu wyliczona dla dwubromowiolantronu wynosi 26,9 %, otrzymany produkt jest więc mieszaniną jedno i dwubromowiolantronu z przewagą dwubromo pochodnej.

Otrzymanie dwunitrylowiolantronu polegało na wymianie bromu w dwubromowiolantronie na grupę nitrylową. Reakcję przeprowadzono w ten sposób, że mieszaninę dwubromowiolantronu, cyjanku sodowego, lub potasowego oraz bezwodnego octanu sodowego jako topnika, umieszczono w porcelanowym tyglu i ogrzewano w piecu elektrycznym w temperaturze 573 - 623 K /300-350°C/ w ciągu jednej godziny. Po tym czasie oziębiony stop ługowano gorącą wodą, a otrzymaną zawiesinę, przesączono na lejku sitowym i przemywano gorącą wodą. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 378 K /105°C/. Ilość użytych surowców i otrzymanych produktów podano w tabelicy 1.

Tabela 1

Stapianie dwubromowiolantronu z cyjankami

Nr próby	Tempera-	Ilość dwubro-	Ilość	Ilość	Ilość otrzy-
	tura				
	K	g	g	g	g
1	573	5	NaCN 1,6	15	4,1
2	573	5	NaCN 1,6	15	4,0
3	573	20	NaCN 6,4	60	16,5
4	623	20	KCN 8,4	60	16,2
5	623	20	KCN 8,4	60	16,05
6	623	20	KCN 8,4	60	16,4

Otrzymany ocyjanowiolantron jest substancją o barwie czarnej z metalicznym połyskiem, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu fioletowym. Badając temperaturę topnienia stwierdzono, że otrzymany produkt nie zmienia się do temperatury 793 K /520°C/. Rozkład następuje w temperaturze powyżej 833 - 853 K /540-560°C/.

Do reakcji wymiany stosowano dwukrotny nadmiar cyjanków w stosunku do ilości bromu zawartego w dwubromowiolantronie. Nieprze-reagowaną ilość cyjanków oznaczono w przesączu metodą argentomet - ryczną /5/.

Wyniki oznaczeń przedstawia tablica 2.

Tablica 2

Wyniki oznaczeń cyjanków w syntezie dwunitrylowiolantronu

PRÓBA Nr	1	2	3	4	5	6
Ilość moli bromowio - lantronu użytego w reakcji	0,0082	0,0082	0,0082	0,0328	0,0328	0,0328
Ilość moli użytych cyjanków	0,0325	0,0325	0,0325	0,1620	0,1620	0,0162
Ilość prze-reagowa - nych moli cyjanków	0,0235	0,0140	0,0138	0,0570	0,0530	0,0555

Hydrolyza dwunitrylowiolantronu do kwasu wiolantronodwukar-boksyłowego została przeprowadzona w roztworze glikolu etylenowego w sposób następujący :

0,004 mola /2g/ dwucyjanowiolantronu, 30 ml glikolu etyle - nowego i 0,016 mola /0,9 g/ wodorotlenku potasowego umiesz - czono w kolbie o pojemności 50 cm<sup>3</sup> i ogrzewano pod chłodzi-

czą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 8 godzin, aż do zaniku amoniaku w oparach. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano do 100 cm<sup>3</sup> zimnej wody i zakwaszono stężonym kwasem solnym do pH 4 /papierek Kongo/. Wydzielony produkt odsączono na lejku sitowym, przemywano wodą i suszono w suszarce w temperaturze 378 K /105°C/. Otrzymano 1,88 g substancji stałej o barwie czarnogranatowej, trudno rozpuszczalnej w stężonym kwasie siarkowym.

Podobnie wykonano hydrolizę stosując inne rozpuszczalniki. Wykonano również próbę hydrolizy w środowisku kwaśnym w roztworze 66% kwasu siarkowego. Do reakcji używano dwunitrylowiolantronu otrzymanego w próbach 4 i 6.

W celu uzyskania wolnego kwasu wiolantronodwukarboksylowego, produkt hydrolizy z każdej próby ogrzewano z 10 % roztworem kwasu solnego przez około 2 godziny. Osad odsączono, przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony chlorkowe i po wysuszeniu używano go do oznaczania zawartości grup karboksylowych. W tym celu odważkę produktu hydrolizy około 0,25 g umieszczono w kolbie o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i dolano 50 cm<sup>3</sup> standardowego 0,1 M wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Zawartość kolby ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Następnie próbkę sączone na filtrze Schotta G-4 i przemywano wodą destylowaną do reakcji obojętnej. Przesącz przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 200 cm<sup>3</sup>. Z tego roztworu pobierano próbki 20 cm<sup>3</sup> i miareczkowano 0,1 M roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny. W ten sposób oznaczono nadmiar wodorotlenku, który nie wszedł w reakcję z kwasem wiolantronodwukarboksylowym. Ilość grup karboksylowych wyliczono ze wzoru :

$$A = \frac{S \cdot 1000}{V \cdot m \cdot M}$$

A - ilość grup karboksylowych

V -- objętość zużytego roztworu wodorotlenku sodowego

m - molarność roztworu NaOH

S - odważka w g

M - masa cząsteczkowa kwasu wiolantronodwukarboksylowego

Otrzymane produkty: wiolantron, bromowiolantron, dwucyjano-wiolantron i kwas wiolantronodwukarboksylowy poddano analizie chromatograficznej techniką krążkową /3/. Barwniki kadziowe są nierozpuszczalne w wodzie i bardzo słabo w niektórych rozpuszczalnikach organicznych. Dlatego też do wykonania analizy chromatograficznej jest niezbędna ich redukcja do leukozwiązków. Skład fazy ruchomej /eluentu/ był następujący :

- 32 cm<sup>3</sup> wody destylowanej
- 48 cm<sup>3</sup> 0,5% roztworu wodnego oleju tureckiego
- 4 cm<sup>3</sup> 35% roztworu wodorotlenku sodowego
- 4 g wodorosiarczynu sodowego
- 16 cm<sup>3</sup> pirydyny

Czas rozwijania chromatogramu wynosił 30 - 40 minut. Po rozdzieleniu chromatogramy wystawiono na działanie powietrza celem ponownego utlenienia leukozwiązku do barwnika.

Dla otrzymanych produktów wiolantronu, dwubromowiolantronu, dwucyjano-wiolantronu oraz dla kwasu wiolantronodwukarboksylowego, wyznaczono widma absorbcyjne w świetle widzialnym na spektrofotometrze UNICAM SP - 700.



### 3. Omówienie wyników i wnioski

Wiolantron bez oddzielenia izomerów cis i trans poddano reakcji bromowania do dwubromowiolantronu. Zawartość bromu w otrzymanym dwubromowiolantronie jest mniejsza o 1 % zawartości wyliczonej. Otrzymany z 96,5 % wydajnością dwubromowiolantron zawiera niewielką domieszkę jednobromowiolantronu. Nie udało się oddzielić jednobromowiolantronu od dwubromowiolantronu; nie oznaczono też położenia bromu w dwubromowiolantronie. Do wymiany bromu na grupę nitylową stosowano dwukrotny nadmiar cyjanku sodowego. Konieczny jest dodatek octanu sodowego w reakcji stapiania dwubromowiolantronu z cyjankami. Stopiony octan sodowy spełniał rolę rozpuszczalnika. W wyniku stapiania tylko 1,75 mola cyjanku ulega reakcji wymiany z bromem.

Do reakcji hydrolizy dwunitrylowiolantronu użyto produkty stapiania prób Nr 4 i Nr 6. Najlepiej przebiega hydroliza za pomocą wodorotlenku sodowego w środowisku glikolu etylenowego / 1,75 grup COOH/, znacznie gorzej w alkoholu etylowym lub oktylowym. Hydroliza kwaśna za pomocą kwasu siarkowego o stężeniu 66 % daje gorsze wyniki.

Chromatogramy bibułowe wykonane techniką krążkową wykazują dla wiolantronu skład dwóch związków wiolantronu i izowiolantronu. Dwubromowiolantron wykazuje na chromatogramie skład trzech barwnych połączeń, a dwunitrylowiolantron wykazuje dwa barwne prążki. Natomiast kwas wiolantronodwukarboksylowy tworzy wyraźnie tylko jeden barwny prążek.

Wykonano analizę spektrofotometryczną na aparacie UNISAM SP 700 z zapisem ciągłym w świetle widzialnym. Widmo wiolantronu wy-

kazuje trzy maksima absorpcji przy  $12000\text{ cm}^{-1}$ ,  $18000\text{ cm}^{-1}$ ,  $27500\text{ cm}^{-1}$ . Widmo dwubromowiolantronu różni się od widma wiolantronu, wykazuje wyraźnie dwa maksima przy  $12000\text{ cm}^{-1}$ , to ostatnie maksimum ma znacznie inny przebieg niż w wiolantronie.

Widmo dwunitrylowiolantronu posiada dwa maksima przy  $13000\text{ cm}^{-1}$  i  $17500\text{ cm}^{-1}$ . Widmo kwasu wiolantronodwukarboksylowego ma bardzo podobny przebieg do widma dwunitrylowiolantronu. Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski :

1. Brom w dwubromowiolantronie ulega wymianie na grupy nitrylowe.
2. Dwuoxygenowiolantron poddany hydrolizie tworzy kwas wiolantronodwukarboksylowy.
3. Reakcja hydrolizy alkalicznej najlepiej przebiega w środowisku glikolu etylenowego.

#### Literatura

1. Dokumentacja IPO Zgierz 1969, Bull.E II 7, 818.
2. Fizer L.F., Fizer M.: Chemia organiczna, PWN 1962, s.1154.
3. Kacprzak F., Klimek B., Kwapińska H.: Chromatografia barwników WNT Warszawa 1969, s.90-91.
4. Patent D.R.P. 407838, 1924.
5. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna. PWN, Warszawa, 1957, s.364.
6. Wojtkiewicz W.: Chemia produktów pośrednich i barwników syntetycznych. PWN, Warszawa 1956, s.325.
7. Worózców N.N.: Podstawy syntezy półproduktów i barwników. PWT, 1956, s.794.

## Synteza dwunitrylowiolantronu

### СИНТЕЗ ДИНИТРИЛВИОЛАНТРОНА И ВИОЛАНТРОНОДИКАРБОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

#### Резюме

Получен динитрилвиолантрон в реакции цианистого натрия с дибромо-виолантроном. Гидролиз полученного динатрилвиолантрона раствором едкого натрия дает виолантронодикарбоксилую кислоту.

### THE SYNTHESIS OF DINITRILEVIOLANTRON AND DICARBOXYVIOLANTRON ACID

#### Summary

Dinitrileviolantron has been obtained in the reaction of soda cyanide with dibromineviolantron.

The hydrolysis of dinitrileviolantron obtained by means of sodium hydroxide solution gives violantron dicarboxy acid.



Danuta Lango  
Mieczysław Lango  
Bronisław Świntkowski

ROZPUSZCZALNOŚĆ KCl i  $K_2CO_3$   
W ROZTWORACH WODNO-GLICERYNOWYCH

I. Rozpuszczalność KCl w roztworach wodno-glicerynowych w temperaturze 293 K /20°C/

Zbadano wpływ stężenia gliceryny w zakresie od 0 do 100 % na rozpuszczalność chlorku potasowego w roztworach wodno-glicerynowych w temperaturze 293 K /20°C/.

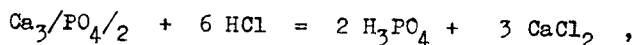
Stwierdzono, że wzrost stężenia gliceryny i obniżenie stężenia wody wyrażonego w % wagowych powoduje obniżenie rozpuszczalności soli. Dodatek gliceryny do nasyconego roztworu wodnego KCl początkowo nie zmienia rozpuszczalności soli wyrażonej w g/100 g wody, a powyżej stężenia 170g  $C_3H_8O_3$ /100 g wody działa wsalająco.

Uzyskane zależności graficzne sugerują występowanie w roztworze hydratu  $C_3H_8O_3$ , a w fazie stałej pozostającej w równowadze z roztworem nasyconym soli - KCl.

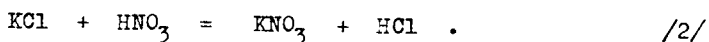
1. Wprowadzenie

W ostatnich latach w literaturze chemicznej wiele publikacji poświęconych jest rozpuszczalności związków chemicznych [ 3 ] oraz reakcjom przebiegającym w rozpuszczalnikach mieszanych. Rozpuszczal-

nik mieszany może składać się z dwu cieczy, takich jak woda-alkohol metylowy, etylowy, propylowy, woda-aceton, a także może stanowić mieszaninę rozpuszczalników niewodnych. W rozpuszczalnikach niewodnych lub też mieszanych wydajność reakcji może być zupełnie inna niż w roztworze wodnym, niekiedy znacznie wyższa. Np. w rozpuszczalnikach mieszanych 95 %  $H_3PO_4$  można otrzymać z  $Ca_3/PO_4/2$  w reakcji z kwasem solnym



przy czym chlorek wapniowy pozostaje nierozpuszczony [8]. Stały chlorek potasowy w temperaturze otoczenia przechodzi bezpośrednio w stały azotan potasowy, zgodnie z równaniem



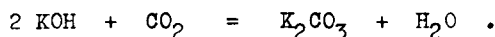
Innym przykładem wykorzystania omawianych rozpuszczalników jest proces SOMET [10]. Polega on na wysalaniu związków nieorganicznych z roztworów wodnych za pomocą rozpuszczalników organicznych. Zaletą tego procesu w porównaniu z krystalizacją przez odparowanie roztworów wodnych jest 2-4-krotne zmniejszenie zużycia energii cieplnej, otrzymywanie grubych, łatwych do sączenia kryształów oraz opłacalność przeróbki ubogich surowców.

Szerszemu zastosowaniu rozpuszczalników niewodnych stoi na przeszkodzie stosunkowo wysoka ich cena. Jednakże szybki rozwój syntezy organicznej srowoduje niewątpliwie znaczne obniżenie ceny tych związków, co umożliwi szersze ich zastosowanie. Koszt rozpuszczalników niewodnych, dzięki możliwości ich regeneracji i ponownego zwracania do procesu, może być znacznie zmniejszony.

Chlorek potasowy jest podstawowym związkiem naturalnym potasu, stosowanym w charakterze nawozu, bądź surowca do produkcji żużlu potasowego, potażu, saletry potasowej i innych substancji. Roztwór

wodorotlenku potasowego, otrzymany metodą elektrolizy przeponowej, zawiera około 13 % KOH i tyleż KCl. Podczas zatężania tego roztworu do 45-48 % KOH następuje zmniejszenie stężenia KCl do 0,4 % . Produkt taki, zgodnie z PN-64/C-84039, odpowiada drugiemu gatunkowi. Zawartość chlorku potasowego w produkcie pierwszego gatunku powinna być około 10-krotnie mniejsza. Produkt o takiej czystości otrzymuje się metodą elektrolizy rtęciowej. Ze względu na deficyt i toksyczność rtęci metoda elektrolizy przeponowej jest nadal atrakcyjna. nierozwiązanym pozostaje jednak zagadnienie usunięcia resztek chlorku potasowego.

Wodorotlenek potasowy stosuje się między innymi do otrzymywania węglanu potasowego /potażu/ przez karbonizację wodnego roztworu KOH



Według BN-66/8091-08 potaż odpowiadający pierwszemu gatunkowi może zawierać maksimum 0,55 %  $\text{Cl}^-$ . W przypadku zastosowania wodorotlenku potasowego pochodzącego z elektrolizy przeponowej nie można uzyskać węglanu potasowego o wymaganej czystości. Całkowite usunięcie chlorku potasowego przez zatężanie wodnego roztworu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  jest również niemożliwe. W temperaturze 303K /30°C/w układzie  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  w roztworze eutonicznym /roztwór nasycony obydwoma solami/ stężenie chlorku potasowego wynosi bowiem 1,14 % [2].

Podobne trudności, dotyczące usunięcia resztek NaCl, występują przy otrzymywaniu czystego wodorotlenku sodowego metodą elektrolizy przeponowej oraz prawdopodobnie wystąpią przy produkcji sodu z tego wodorotlenku w wyniku procesu karbonizacji.

Biorąc pod uwagę szerokie możliwości technologiczne, wynikające z zastosowania rozpuszczalników mieszanych, wydaje się celowe wzięcie ich pod uwagę przy poszukiwaniu metody oddzielania resztek



KCl od KOH lub  $K_2CO_3$ . Najbardziej pożądanym byłoby znalezienie takiego rozpuszczalnika niewodnego, który dodany do wodnego roztworu wyżej wymienionych związków, praktycznie całkowicie wysalałby chlork potasowy.

Zastosowanie alkoholu metylowego, etylowego, propylowego czy n-butyłowego jest niekorzystne, gdyż wywołuje rozwarstwienie roztworu [4]. Tworzy się cięższa warstwa wodna i lżejsza warstwa alkoholowa, przy czym obie zawierają KOH i KCl lub  $K_2CO_3$  i KCl, ale w różnych stężeniach. Rozwarstwianie następuje również w przypadku zastosowania acetonu lub fenolu [4,12].

Z fragmentarycznych danych zaczerpniętych z literatury wynika, że w układzie KCl- $K_2CO_3$ -gliceryna-woda nie następuje rozwarstwianie się roztworu. Ponieważ gliceryna jest rozpuszczalnikiem łatwo dostępnym, mieszającym się z wodą w każdym stosunku, postanowiono zbadać układy trójskładnikowe: KCl-gliceryna-woda i  $K_2CO_3$ -gliceryna-woda oraz układ czteroskładnikowy KCl- $K_2CO_3$ -gliceryna-woda.

W pracy przedstawione zostały wyniki badań rozpuszczalności chlorku potasowego w rozpuszczalniku wodno-glicerynowym w temperaturze 293 K /20°C/. Jak wynika bowiem z przeglądu literatury, układ ten badany był jedynie przez W.Herza i M.Knocha [5]. Autorzy podają tylko kilka wartości liczbowych, określających rozpuszczalność soli w omawianym roztworze w temperaturze 293 K /25°C/. Rozpuszczalność chlorku potasowego w innych temperaturach nie była badana.

## 2. Część doświadczalna

Pomiary rozpuszczalności przeprowadzono izotermicznie w temperaturze 293 K /20°C/. Roztwory do badania przygotowywano przez wprowadzenie do kolbek stożkowych 35 g chlorku potasowego i 50 g



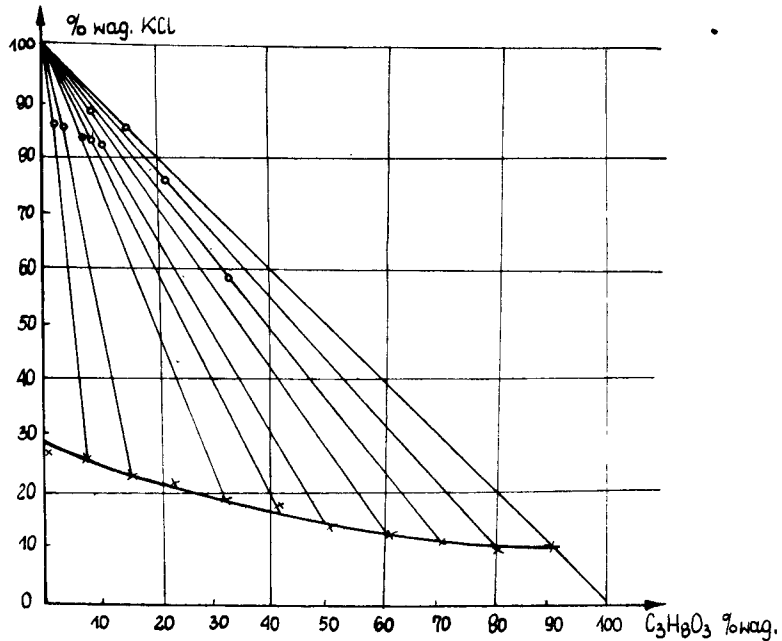
rozpuszczalnika wodno-glicerynowego, zawierającego kolejno 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 100 % gliceryny. Kolbki te wytrząsano przez sześć dób w wytrząsarce termostatowanej. Po ustaleniu się stanu równowagi roztwór pobierano do piknometru Ostwalda, uprzednio ogrzanego do temperatury pomiaru. Następnie piknometr ważono, po czym zawartość jego przenoszono ilościowo do kolbki miarowej o objętości  $100\text{ cm}^3$ . Zawartość jonów chlorkowych oznaczano metodą Mohra [7], a zawartość gliceryny metodą nadmanganianometryczną [11]. Do badań stosowano odczynniki cz.d.a. Skład fazy stałej znajdującej się w równowadze z roztworem, ustalono metodą Schreinemakersa [9]. W celu ustalenia pokroju kryształów, kroplę roztworu nasyconego soli obserwowano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego typu MIN-8.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań zestawiono w tablicy 1. Kolumna 1 podaje numer kolejny próby, 2- gęstość roztworów wyrażoną w  $\text{g/cm}^3$ , a 3, 4 i 5 - stężenia chlorku potasowego, gliceryny i wody, wyrażone w procentach wagowych.

Wartości liczbowe zestawione w kolumnach 3 i 4 wskazują, że w temperaturze  $293\text{ K } / 20^\circ\text{C} /$  rozpuszczalność chlorku potasowego maleje ze wzrostem stężenia gliceryny. Podczas, gdy w czystej wodzie rozpuszczalność tej soli wynosi 25,59 %, to przy stężeniu gliceryny równym 50,82 % spada do wartości 13,81 % - zatem prawie dwukrotnie - a w czystej glicerynie wynosi jedynie 9,06 %. Jak wynika z przytoczonych danych, rozpuszczalność chlorku potasowego w glicerynie jest około 2,5 raza mniejsza niż w wodzie. Omawiane dane zilustrowano w /rys.1/, przedstawiającym rozpuszczalność soli jako

funkcję stężenia gliceryny w procentach wagowych.



Rys. 1

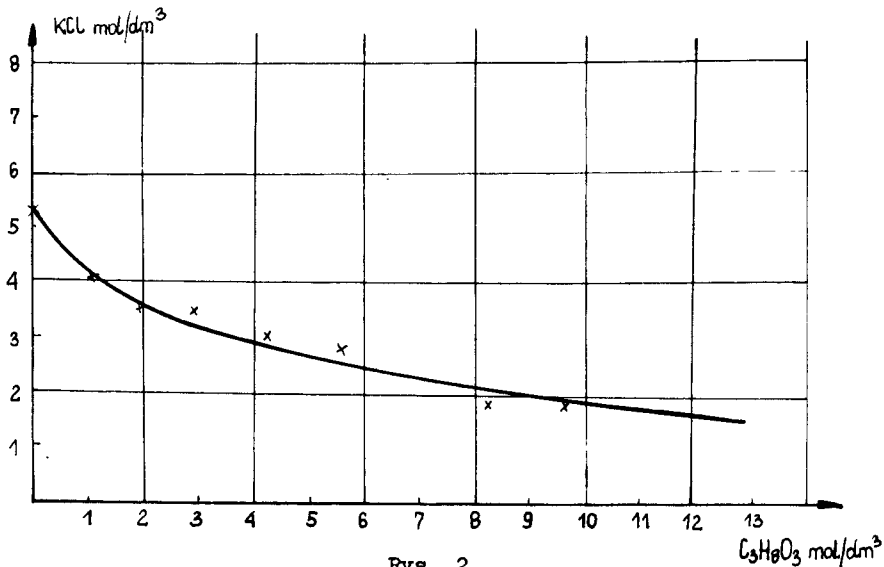
Tablica 1

Rozpuszczalność KCl w roztworach wodno-glicerynowych w temperaturze 293 K /20°C/

Lp.	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	% wagowy		
		KCl	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1	2	3	4	5
1	1,1796	25,59	-	74,6
2	1,1796	25,89	7,42	66,69
3	1,1853	22,92	15,42	61,66
4	1,1938	21,62	22,64	55,74
5	1,2056	18,81	32,48	48,71
6	1,2171	17,55	41,79	40,86
7	1,2263	13,81	50,82	35,37
8	1,2372	11,12	60,98	27,90
9	1,2470	11,11	71,08	17,81
10	1,2564	10,25	80,79	9,96
11	1,2661	9,06	90,94	-

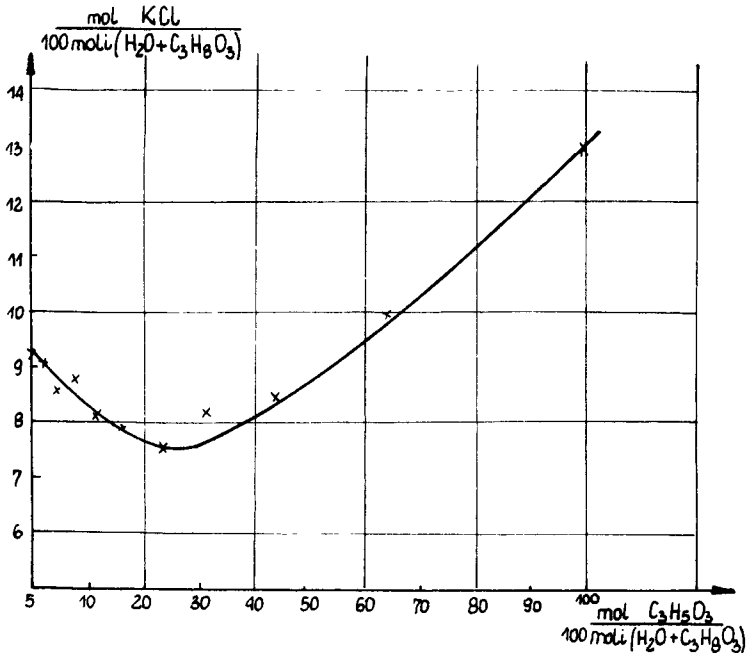
Przebieg krzywej wskazuje, że jednakowe przyrosty stężenia gliceryny powodują większe obniżenie rozpuszczalności soli w zakresie niższych jej stężeń. Np. przyrost stężenia gliceryny o 10 % w zakresie od 10 do 20 % obniża rozpuszczalność KCl o około 3,3 %, a w zakresie od 60 do 70 % tylko o około 0,7 %. Jak wynika z porównania danych kolumny 2 i 3, pomimo zmniejszenia stężenia soli gęstość wodno-glicerynowych roztworów nasyconych chlorkiem potasowym zwiększa się ze wzrostem zawartości gliceryny.

Wyniki zestawione w tabelicy 1 i zilustrowane /rys.1/ pokazują, w jakim stopniu zmienia się rozpuszczalność soli przy "zamianie" wody gliceryną. W miarę bowiem wzrostu stężenia gliceryny równocześnie maleje stężenie wody. Zamiana ta, jak wynika z tabelicy 1 i rys.1, powoduje zmniejszenie rozpuszczalności KCl. Można by zatem sądzić, że gliceryna dodawana do nasyconego roztworu wodnego chlorku potasowego będzie działała wysalająco. W celu uzyskania odpowiedzi na to pytanie i ustalenia ewentualnie innych zależności w badanym układzie przedstawiono jego skład w różnych jednostkach.



Rys. 2

Potrzebne dane, uzyskane na drodze odpowiednich obliczeń dokonanych w oparciu o wyniki badań zestawione w tablicy 1, zilustrowano wykresami 2, 3, 4 i 6. Wykres 2 przedstawia rozpuszczalność chlorku potasowego jako funkcję stężenia gliceryny wyrażoną w molach na  $\text{dm}^3$  roztworu. Krzywa, podobnie jak na wykresie 1, biegnie bardziej stromo w zakresie niższych stężeń gliceryny. Potwierdza to większy wpływ dodatku gliceryny na rozpuszczalność badanej soli w zakresie niższych jej stężeń aniżeli wyższych. Odmienny przebieg ma krzywa na rys.3, obrazująca zależność rozpuszczalności KCl od składu rozpuszczalnika mieszanego, wyrażoną w jednostkach chemicznych, tj. molach soli na 100 moli sumy obu rozpuszczalników.



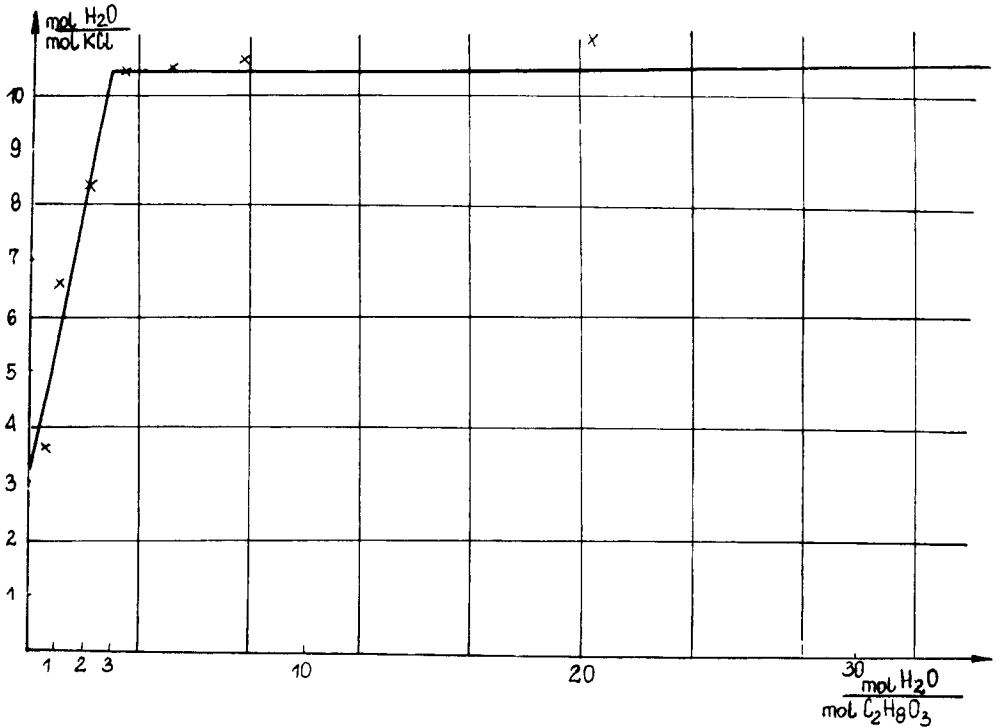
Rys. 3

Jak wynika z wykresu, rozpuszczalność chlorku potasowego maleje, a następnie wzrasta. Minimum na krzywej występuje przy dość charakterystycznym składzie rozpuszczalnika mieszanego, wynoszącym 25 mo-

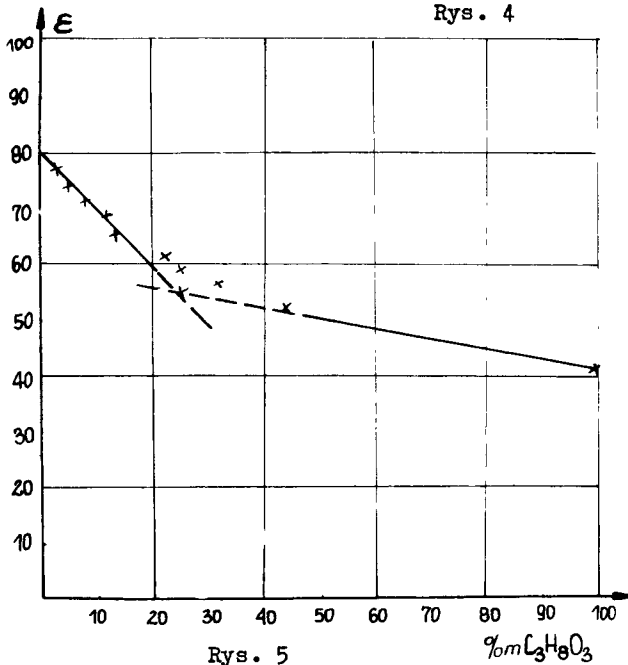
li  $C_3H_8O_3$  i 75 moli  $H_2O$ . Jak stąd wynika, przy minimum rozpuszczalności soli na 1 mol gliceryny przypadają 3 mole wody. Wydaje się słuszną następującą interpretacją przebiegu krzywej na omawianym rysunku. Zarówno woda, jak i gliceryna, należą do grupy dobrych rozpuszczalników związków nieorganicznych. Oba rozpatrywane rozpuszczalniki mają budowę polarną, przy czym cząsteczka gliceryny posiada 3 polarne grupy alkoholowe. Podczas wzrostu stężenia gliceryny w nasyconym roztworze soli, grupy te prawdopodobnie wiążą cząsteczki wody, co prowadzi do częściowej dehydratacji jonów soli i spadku jej rozpuszczalności. Dlatego też, zanim zostanie osiągnięty stosunek molowy gliceryny do wody, jak 1:3 /minimum na wykresie/, rozpuszczalność soli maleje wskutek hydratacji cząsteczek gliceryny. Dalszy wzrost stężenia gliceryny w układzie zwiększa rozpuszczalność soli. Jest to prawdopodobnie spowodowane wzrostem ilości wolnych grup polarnych w cząsteczkach gliceryny po przekroczeniu wyżej podanego stosunku molowego  $C_3H_8O_3$  do  $H_2O$ .

Na podstawie przytoczonych rozważań można wysunąć wniosek, że w badanym układzie trójskładnikowym w roztworze występuje hydrat gliceryny o wzorze  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$ . Jego obecność sugeruje także wykres 4. Przedstawia on zależność liczby moli wody, przypadającej na 1 mol soli, od liczby wody, przypadającej na 1 mol gliceryny w nasyconym wodno-glicerynowym roztworze KCl. Na wykresie tym, przy stosunku molowym  $H_2O$  do  $C_3H_8O_3$  równym 3:1, występuje załamanie. Według N.S.Kurnakowa [6] załamanie na wykresie przedstawiającym zależność własności od składu świadczy o pojawieniu się w układzie nowego składnika.

Skoro wodzian  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$  miałyby występować w układzie trójskładnikowym KCl- $C_3H_8O_3$ - $H_2O$ , można tym bardziej spodziewać się jego obecności w układzie dwuskładnikowym złożonym z gliceryny i wody. Dla potwierdzenia tego przypuszczenia sporządzono wykres 5 ,



Rys. 4

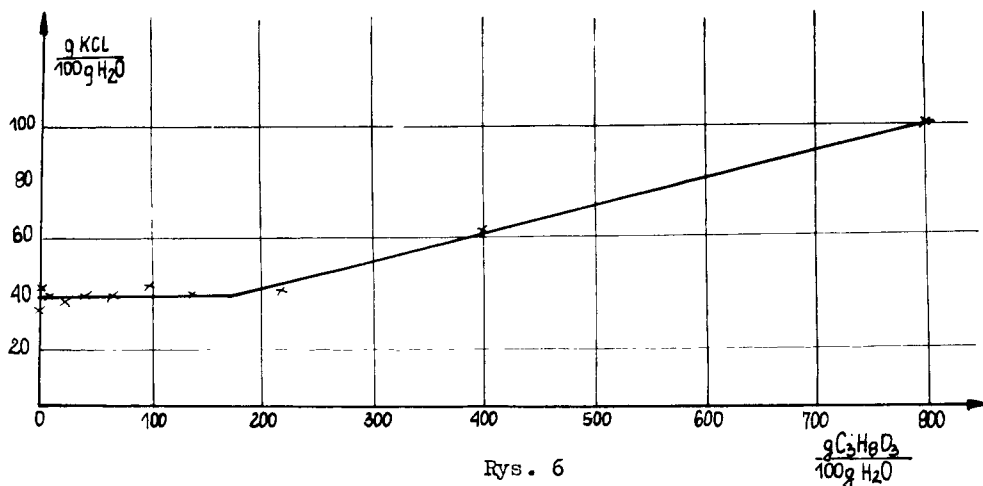


Rys. 5

ilustrujący zależność stałej dielektrycznej od stężenia gliceryny, wyrażonego w tych samych jednostkach, co na wykresie 3, tj. w molach na 100 moli sumy obu rozpuszczalników. Potrzebne wartości liczbowe uzyskano w oparciu o dane G. Akerlöf [1], przedstawiające za-

leżność stałej dielektrycznej od stężenia gliceryny w % wagowych. Na wykresie tym, przy stosunku molowym gliceryny do wody jak 1:3, występuje również załamanie. Może ono stanowić potwierdzenie występowania hydratu  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$  w roztworze.

Jak zaznaczono we wstępie, głównym celem badań było ustalenie wpływu stężenia gliceryny na rozpuszczalność chlorku potasowego w roztworze wodno-glicerynowym. Z rysunków 1 i 2 widać, że ze wzrostem stężenia gliceryny, wyrażonego w % i  $m/dm^3$ , rozpuszczalność soli maleje. Jednakże takie wykresy nie dają jeszcze odpowiedzi na pytanie, czy dodatek gliceryny do nasyconego wodnego roztworu chlorku potasowego działa wysalająco. Odpowiedź na to pytanie można uzyskać na podstawie wykresu przedstawiającego zależność rozpuszczalności soli od stężenia gliceryny w odniesieniu do stałej masy wody. Rys.6 przedstawia taką zależność. Stężenia chlorku potasowego i gliceryny w wodno-glicerynowym nasyconym roztworze soli wyrażono w  $g/100 g$  wody. Jak widać z tego wykresu, gliceryna dodawana do nasyconego wodnego roztworu soli praktycznie nie zmienia jej rozpuszczalności aż do stężenia około  $170 g C_3H_8O_3/100 g$  wody. Przy tym stężeniu na omawianym wykresie obserwujemy



Rys. 6

załamaniu. Dalszy dodatek gliceryny powoduje wzrost rozpuszczalności soli. Wynika stąd wniosek, że gliceryna do stężenia około 170 g/100 g wody nie wpływa na rozpuszczalność KCl, a przy większych stężeniach działa wsalająco. Wzrost stężenia gliceryny od około 170 g/100 g wody do 800 g/100 g wody powoduje około 2,5-krotny wzrost rozpuszczalności KCl w stosunku do rozpuszczalności w wodzie w badanej temperaturze.

Wnioski, wynikające z rys. 1 i 6, są pozornie sprzeczne. Pierwszy wskazuje bowiem, że ze wzrostem stężenia gliceryny rozpuszczalność KCl maleje, podczas gdy drugi sugeruje występowanie zależności odwrotnej.

W układzie trójskładnikowym nie jest obojętne, w jakich jednostkach wyrażamy tę własność.

Wnioski mogą być różne, jak w przypadku badanego układu, w zależności od tego, czy przedstawiamy stężenia w % i  $\text{m/dm}^3$  czy też w odniesieniu do stałej masy wody, np. 100 g, czy 1 mola. W przypadku pierwszym zmieniają się stężenia wszystkich trzech składników, a w drugim - tylko dwóch w odniesieniu do stałej masy trzeciego. Pełniejsza analiza układu wymaga przedstawienia jego składu w różnych jednostkach. Zwłaszcza zależności własności od składu przedstawione graficznie pozwalają często na ustalenie ciekawych informacji o badanym układzie, jak np. wykres na rys.3.

W celu stwierdzenia ewentualnego wpływu gliceryny na pokrój kryształów KCl, obserwowano pod mikroskopem powstające w roztworach nasyconych kryształy soli. Przy przejściu od nasyconego wodnego roztworu soli aż do zawartości 90 % gliceryny, w rozpuszczalniku mieszanym nie zauważono zmiany pokroju kryształów.

Zastosowana do badanego układu trójskładnikowego  $\text{KCl-C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  metoda Schreinemackersa [9] sugeruje, że w fazie stałej w układzie występuje wyłącznie KCl. Proste, łączące punkty przedstawiają-



oe skład roztworów nasyconych i skład lekko osuszonych bibułą kryształów, prowadzą bowiem do wierzchołka trójkąta odpowiadającego chlorkowi potasowemu /rys.1/.

Stwierdzono, że w całym zakresie stężenia gliceryny nie następuje rozwarstwienie roztworu.

#### 4. Wnioski

a/ Rozpuszczalność KCl w roztworze wodno-glicerynowym w temperaturze 293 K /20°C/, wyrażona w % i  $m/dm^3$ , maleje ze wzrostem stężenia gliceryny /rys.1,2/.

b/ Gliceryna dodawana do nasyconego wodnego roztworu chlorku potasowego początkowo nie zmienia rozpuszczalności soli wyrażonej w  $g/100$  g wody, a powyżej stężenia około 170  $g/100$  g wody działa wsalająco /rys.6/. Dodatek 800 g  $C_3H_8O_3$  na 100 g wody powoduje około 2,5-krotny wzrost rozpuszczalności soli wyrażonej w tych samych jednostkach.

Gliceryna nie nadaje się zatem do wysalania KCl z roztworów wodnych.

o/ Uzyskane zależności graficzne sugerują, że w badanym układzie KCl- $C_3H_8O_3$ - $H_2O$ , jak również w układzie dwuskładnikowym  $C_3H_8O_3$ - $H_2O$ , w roztworze tworzy się hydrat gliceryny  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$  /rys.3,4,5 i 6/.

d/ Nie stwierdzono wpływu gliceryny na pokrój kryształów chlorku potasowego.

e/ Fazę stałą, pozostającą w równowadze z nasyconym wodno-glicerynowym roztworem soli, stanowi KCl.

f/ Dodatek gliceryny do wodnych roztworów KCl nie wywołuje rozwarstwienia roztworu, jak to ma miejsce w przypadku alkoholi jednowodorotlenowych.

## Literatura

1. Akerlöf S.J.: J.Am.Chem.Soc., 54, 4125, 1932.
2. Byzow E.A.: Uczonyje zapiski Lening.gos.ped.Inst.im.Hercena.Wyd. 6, 3, 162-4, 1937.
3. Charlot G., Tremillon B.: Reakcje chemiczne w rozpuszczalnikach i solach stopionych, PWN, Warszawa 1968.
4. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, t.22, Berlin 1953.
5. Herz W., Knoch M.: Z.anorg.Chem. 45, 267, 1905.
6. Kurnakow N.S.: Izbrannyje trudy, t.I. Izd.Ak.Nauk., Moskwa 1960.
7. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, t.2. PWN, Warszawa 1973.
8. Phosphor, Potas, Nr 32, 47 /1967/, Pat.bryt. 1077073 oraz dane "Institute for research and developmant", Haifa, August 1965.
9. Schreinmackers F.A.: Z.physik.Chem., 11, 81, 1893.
10. Selective solvent precipitation separates inorganic salts.Chem. Process 14, Nr 3, 6-11, 1968.
11. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, t.I. PWN, Warszawa 1954.
12. Timmermans I., Cernatescu R., Papafil E.: Z.phys.Ch. 125, 335, 1927.

РАСТВОРИМОСТЬ KCl В ВОДНО - ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ  
ТЕМПЕРАТУРЕ 293 К /20°C/

## Резюме

Исследовано влияние концентрации глицерина от 0 до 100% на растворимость хлористого калия в водно-глицериновых растворах при температуре 293К /20°C/. Установлено, что повышение концентрации глицерина и уменьшение концентрации воды в вес.% снижает растворимость соли. Добавление глицерина к насыщенному водному раствору хлористого калия сначала не изменяет его растворимости выраженной в г/100г воды, а по достижении концентрации 170г  $C_3H_8O_3$  /100г воды оказывает всаливающее действие.

Полученные графические зависимости указывают на возможность существования в растворе гидрата  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$ , а в твердой фазе остающейся в равновесии с насыщенным раствором соли - KCl.

## SOLUBILITY OF KCl IN WATER-GLICERYNE SOLUTIONS IN THE TEMPERATURE 293 K /20°C/

## Summary

The effect of glycerine concentration within the range of 0 to 100 % by weight on the solubility of potassium chloride in water-glycerine solutions at the temperature of 293 K /20°C/ has been examined. It was found that increase glycerine concentration and decrease water concentration as expressed in % by weight results in lower salt solubility. The addition of glycerine to saturated aqueous KCl solution initially has no effect upon salt solubility in terms of g/100g of water, while above 170 g of  $C_3H_8O_3$ /100g of water has salting-out effect.

The obtained graphical relationships suggest the presence in the solution of hydrated form  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$ , whereas the solid phase being in equilibrium with the saturated salt solution contains KCl.



Danuta Lango  
Mieczysław Lango  
Bronisław Świontkowski

ROZPUSZCZALNOŚĆ KCl i  $K_2CO_3$   
W ROZTWORACH WODNO-GLICERYNOWYCH

II. Rozpuszczalność  $K_2CO_3$  w roztworach wodno-glicerynowych w temperaturze 293 K /20°C/

Zbadano wpływ stężenia gliceryny w zakresie od 0 do 100 % wagowych na rozpuszczalność węglanu potasowego w roztworach wodno-glicerynowych w temperaturze 293 K /20°C/.

Wzrost stężenia gliceryny i obniżenia stężenia wody wyrażonego w % wagowych powoduje zmniejszenie rozpuszczalności soli. Dodatek gliceryny do wodnego roztworu soli wykazuje działanie wsalające. Uzyskane zależności graficzne sugerują występowanie w roztworze hydratu  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$ , a w fazie stałej, pozostającej w równowadze z roztworem nasyconym soli -  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ . Nie zaobserwowano wpływu gliceryny na zmianę pokroju kryształów węglanu potasowego.

1. Wprowadzenie

Węglan potasowy w zakresie temperatur od 266,7 do 425 K /-6,5 do 152°C/ występuje jako hydrat  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  [3]. Jego rozpuszczalność w temperaturze 293 K /20°C/ wynosi 155,8 g w 100 g wody, a w

98,5 % glicerynie 39,4 g w 100 g rozpuszczalnika [3].

Rozpuszczalność węglanu potasowego w glicerynie jest więc około czterokrotnie mniejsza niż w wodzie. Należy się zatem spodziewać obniżenia rozpuszczalności omawianej soli w miarę wzrostu stężenia gliceryny w roztworze. W literaturze brak jednak danych odnośnie wpływu gliceryny na rozpuszczalność  $K_2CO_3$  w roztworze wodno-glicerynowym. Wpływ gliceryny na rozpuszczalność chlorku potasowego został przez nas podany w poprzedniej publikacji [1]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań układu trójskładnikowego  $K_2CO_3 - C_3H_8O_3 - H_2O$  w temperaturze 293 K/20°C/, których głównym celem było ustalenie wpływu stężenia gliceryny na rozpuszczalność węglanu potasowego w roztworach wodno-glicerynowych.

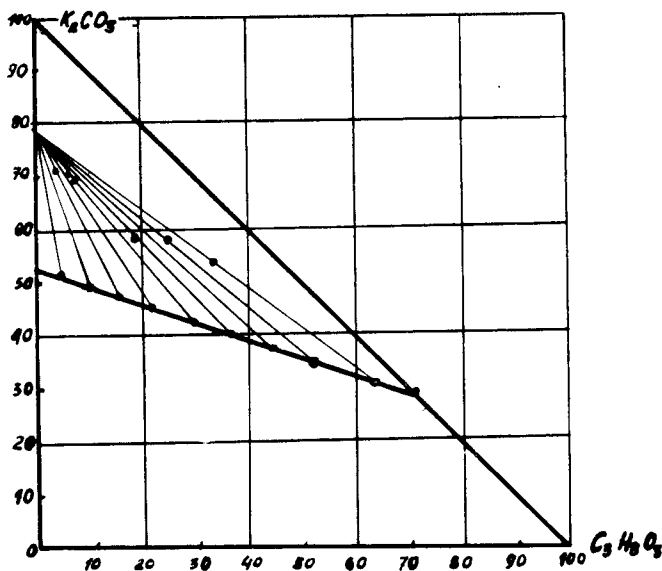
## 2. Część doświadczalna

Metodyka badań omawianego układu była analogiczna jak w poprzedniej pracy [1]. Stężenie węglanu potasowego w roztworze oraz jego zawartość w fazie stałej oznaczano alkaometrycznie, a zawartość gliceryny i gęstość roztworów taka, jak w przypadku układu KCl -  $C_3H_8O_3 - H_2O$  [2].

## 3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań zestawiono w tabelicy 1. Zawiera ona dane liczbowe określające gęstość roztworu i rozpuszczalność  $K_2CO_3$  w zależności od stężenia gliceryny i wody. Jak widać z tabelicy w miarę wzrostu procentowej zawartości gliceryny maleje gęstość roztworu i rozpuszczalność soli. O ile rozpuszczalność  $K_2CO_3$  w czystej wodzie wynosi 52,5 %, to w glicerynie spada do wartości 28,6 % czyli po-

nad 1,5-krotnie. Wpływ gliceryny na rozpuszczalność omawianej substancji ilustruje rysunek 1. Krzywa rozpuszczalności stanowi linię prostą.



Rys. 1

Na wykres ten naniesiono również proste łączące punkty leżące na krzywej rozpuszczalności z punktami określającymi skład "mokrej" fazy stałej.

Pęk tych prostych zbiega się w punkcie leżącym na przyprostokątnej pionowej. Według Schreinemackera [2] położenie tego punktu sugeruje, że fazę stałą pozostającą w równowadze z nasyconym roztworem soli stanowi  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ .

Zależność gęstości roztworu od stężenia gliceryny jest w badanym układzie  $K_2CO_3$ - $C_3H_8O_3$ - $H_2O$  odwrotna niż w przypadku układu  $KCl$ - $C_3H_8O_3$ - $H_2O$  [1].

Jak widać z tablicy 1 gęstość roztworu maleje w miarę wzrostu stężenia gliceryny.

Tablica 1

Rozpuszczalność węglanu potasowego w roztworach wodno-glicerynowych w temperaturze 293 K /20°C/

Nr próby	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	% wagowy		
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1 x/		52,5	-	47,5
2	1,5568	50,81	4,92	44,27
3	1,5454	48,54	10,29	41,17
4	1,5305	46,29	16,08	37,63
5	1,5205	43,48	22,46	34,06
6	1,5057	41,27	29,28	29,00
7	1,4998	39,22	37,19	23,29
8	1,4910	36,93	44,19	18,88
9	1,4622	34,77	51,76	13,47
10	1,4482	31,35	61,78	6,87
11		28,60	71,40	-

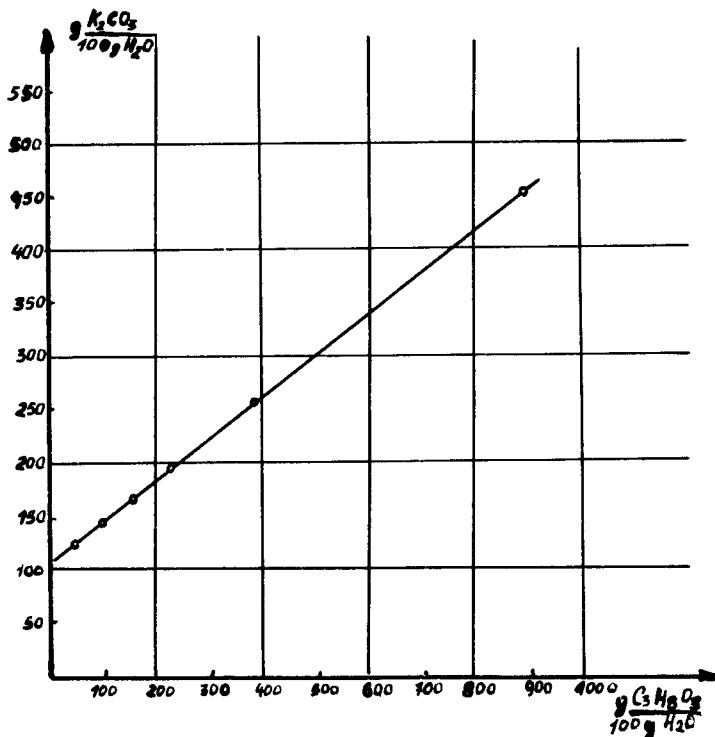
W tym przypadku na gęstość roztworów większy wpływ wywiera zmiana stężenia soli, a nie gliceryny jak w układzie KCl-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O [1]. Jednakowy wzrost stężenia gliceryny powoduje bowiem większe obniżenie rozpuszczalności węglanu niż chlorku potasowego.

W celu ustalenia ewentualnego działania wysalającego gliceryny na badaną sól sporządzono wykres 2. Przedstawia on rozpuszczalność soli jako funkcję masy gliceryny w odniesieniu do stałej masy wody. Jak wynika z tego wykresu dodatek gliceryny do nasyconego roztworu wodnego powoduje **znaczny** wzrost rozpuszczalności węglanu potasowego. Zależność ta jest w przybliżeniu liniowa. O ile w 1000 g wody rozpuszcza się 110,52 g soli, to po dodaniu 900 g gliceryny masa rozpuszczonej soli wzrasta do 456,33 g, zatem około czterokrotnie. Jak stąd wynika, gliceryna wykazuje wyraźne

---

x/ dane zaczerpnięte z literatury [3].



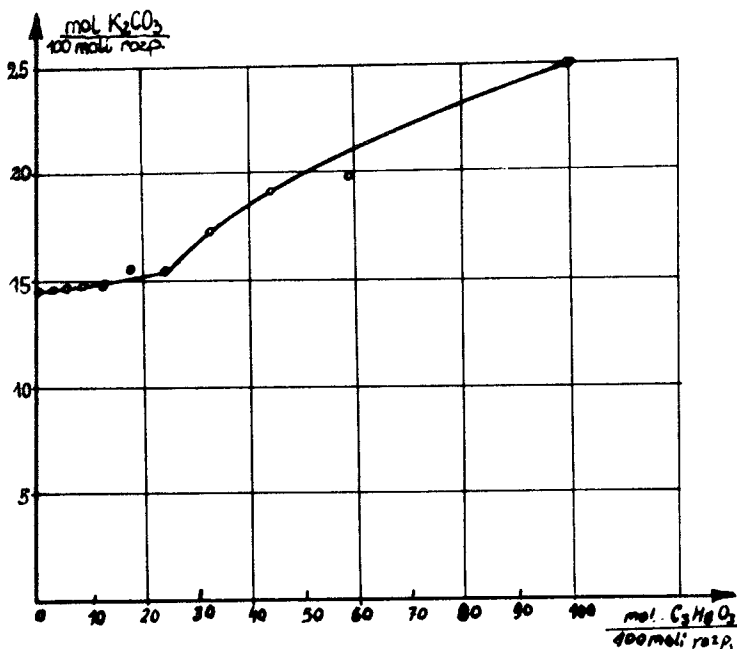


Rys. 2

podczas gdy wyrażona w g/100 g wody rośnie. Ta pozorną sprzeczność została omówiona w pracy poprzedniej [1].

Mając na uwadze ewentualne potwierdzenie występowania w badanym układzie sugerowanego poprzednio wodzianu gliceryny o wzorze  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$  i sporządzono wykres 3, Na krzywej przedstawiającej rozpuszczalność soli w molach na 100 moli rozpuszczalnika mieszane- go jako funkcji stężenia gliceryny w molach na 100 moli rozpuszczal- nika, w punkcie odpowiadającym stosunkowi molowemu  $C_3H_8O_3$  do  $H_2O$  jak 1:3 - występuje załamanie. Rozpuszczalność wyrażona w takich jed- nostkach początkowo wzrasta minimalnie, a po przekroczeniu wyżej wy- mienionego stosunku molowego rozpuszczalników wzrost jej jest znacz- nie większy. Jakkolwiek krzywa na wykresie 3 ma inny przebieg niż

działanie wska-  
lające. Jest  
ono znacznie  
większe niż w  
przypadku  
chlorku pota-  
sowego [1]. Po-  
dobnie, jak w  
przypadku ukła-  
du  $KCl-C_3H_8O_3-$   
 $H_2O$  [2] roz-  
puszczalność  
soli wyrażona  
w % wagowych  
maleje ze  
wzrostem stęże-  
nia gliceryny,



Rys. 3

na wykresie 3 w pracy poprzedniej [1], to wydaje się, że interpretacja może być podobna. Początkowo wskutek wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami gliceryny i wody dodatek gliceryny do nasyconego wodnego

roztworu  $K_2CO_3$  praktycznie nie zwiększa rozpuszczalności soli. Po przekroczeniu stosunku molowego gliceryny do wody jak 1:3 liczba wolnych polarnych grup wodorotlenowych wzrasta, co powoduje zwiększenie zdolności rozpuszczania soli. Odmienny przebieg krzywych na wykresie 3 z pracy poprzedniej [1] i niniejszej może wynikać z różnicy wielkości ładunku anionów  $Cl^-$  i  $CO_3^{2-}$ . Jednakże nie można wykluczyć możliwości reakcji gliceryny z  $K_2CO_3$  lub  $KOH$  powstającego w wyniku hydrolizy i jej ewentualnego wpływu na rozpuszczalność badanej soli.

Obserwacja kryształów pod mikroskopem wskazuje, że ich pokrój nis ulega zmianie w miarę wzrostu stężenia gliceryny aż do ok. 60%. W badanym układzie, podobnie jak w układzie  $KCl-C_3H_8O_3-H_2O$  [1], nie następuje rozwarstwienie roztworu w wyniku dodawania gliceryny do wodnego roztworu  $K_2CO_3$ .

#### 4. Wnioski

a/ Rozpuszczalność  $K_2CO_3$  w roztworze wodno-glicerynowym w temperaturze 293 K /20°C/ wyrażona w % wagowych maleje ze wzrostem stężenia gliceryny /rys.1/.

b/ Gliceryna dodawana do nasyconego wodnego roztworu soli powoduje wzrost jej rozpuszczalności wyrażonej w g/100 g wody - działa zatem wsalająco. Dodatek 900 g gliceryny na 100 g wody w nasyconym roztworze  $K_2CO_3$  czterokrotnie zwiększa rozpuszczalność soli /rys.2/.

c/ Zależność rozpuszczalności węglanu potasowego, wyrażona w molach na 100 moli rozpuszczalnika mieszanego przedstawiona graficznie /rys.3/ sugeruje występowanie w roztworze wodzianu gliceryny  $C_3H_8O_3 \cdot 3 H_2O$ .

d/ Nie stwierdzono wpływu gliceryny na pokrój kryształów soli.

e/ W fazie stałej, pozostającej w równowadze z wodno-glicerynowymi nasyconymi roztworami soli, występuje hydrat o wzorze  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ .

f/ Dodatek gliceryny do wodnego roztworu  $K_2CO_3$  nie powoduje rozwarstwienia roztworu, jak w przypadku alkoholi jednowodorotle nowych.

#### Literatura

1. Lango D., Lango M., Swiontkowski B. : Akademia Techniczno Rolnicza im.J.J.Sniadeckich w Bydgoszczy, Zeszyty Naukowe Nr 15 - Chemia i Technologia Chemiczna /1/ - 1974, 49-62
2. Schreinemackers F.A.H., Z.physik.Chemie, 11, 81, 1893
3. Sprawocznik chimika, t.III.Izdanielstwo "Chimia" Leningrad 1964

РАСТВОРИМОСТЬ  $K_2CO_3$  В ВОДНО - ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ  
ТЕМПЕРАТУРЕ 293 К /20°C/

Резюме

Исследовано влияние концентрации глицерина от 0 до 100 вес.% на растворимость углекислого калия в водноглицериновых растворах при температуре 293К /20°C/.

Повышение концентрации глицерина и уменьшение концентрации воды выраженных в вес.% уменьшает растворимость соли. Добавление глицерина к водному раствору соли оказывает всаливающее действие. Полученные графические зависимости указывают на возможность существования в растворе гидрата  $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$ , а в твердой фазе остающейся в равновесии с насыщенным раствором соли -  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ . Не замечено влияния глицерина на изменение формы кристаллов углекислого калия.

SOLUBILITY OF  $K_2CO_3$  IN WATER - GLICERYNE SOLUTIONS IN THE TEMPERATURE 293 K /20°C/

Summary

The effect of glycerine concentration in the range of 0 to 100% by weight on the solubility of  $K_2CO_3$  in water-glycerine solutions at the temperature of 293 K /20°C/ has been examined. It was found that increase in glycerine concentration and decrease in water content in terms of % by weight results in lower salt solubility. The addition of glycerine to aqueous salt solution has salting-in action. The graphical relationships obtained suggests presence of hydrated form,  $C_3H_8O_3 \cdot 3 H_2O$  in the solution, while in the solid phase being in equilibrium with the saturated salt solution, presence of  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  was identified. No effect of glycerine on the change of potassium carbonate crystals shape was observed.

Jan Skraga

Andrzej Wąsicki

Jacek Kania

### ZASTOSOWANIE WISKOZYMETRU ROTACYJNEGO

### DO BADAŃ PLASTYFIKACJI ZIAREN POLICHLORKU WINYLU

Zbadano przebieg plastyfikacji ziaren PCW pochodzących z różnych partii produkcyjnych. Do badań użyto czterech partii PCW różniące się między sobą strukturą ziaren.

Do oceny zachodzących zmian lepkości w układach PCW - plastyfikator w podwyższonej temperaturze - użyto wiskozyometru rotacyjnego RHEOTEST - 2. Na podstawie uzyskanych wykresów ustalono, że kształt krzywych zmian lepkości jest ściśle związany ze strukturą ziaren, jednorodnością ich budowy, ciężarem cząsteczkowym itp. Otrzymane informacje, dotyczące zachowania się badanych partii podczas plastyfikacji, mogą być przydatne przy ustalaniu warunków przetwórstwa mas polwinitowych.

#### 1. Wprowadzenie

Najszerszy asortyment produktów otrzymywanych z polichlorku winylu /PCM/ stanowią wyroby zmiękczone: folie i przedmioty profilowane takie jak węże, kable, pręty, uszczelki itp. Podstawowym problemem podczas masowej produkcji jest utrzymanie wysokiej jakości

uzyskiwanych wyrobów. Często zdarza się, że produkty z plastyfikowanego PCW, mimo zachowania stałych warunków przetwórstwa, wykazują miejscowe wady zewnętrzne lub wewnętrzne, obniżające ich walory użytkowe. Usterki spowodowane są głównie niejednorodnymi własnościami składników, z których otrzymywane są plastyfikaty. Najczęściej odpowiedzialnym za występujące zaburzenia jest jeden z surowców podstawowych - PCW.

Obserwowane pod mikroskopem ziarna PCW-S, pochodzące z przemysłowej partii produkcyjnej, wykazują zróżnicowaną budowę [1, 2]. Obok siebie występują ziarna o różnych wymiarach i kształtach, o odmiennej powierzchni, porowatej lub szklistej. Dodatkowo przeprowadzone badania dowodzą, że ziarna polimeru wyodrębnione z tej samej partii różnią się także ciężarem cząsteczkowym. Czynniki te powodują, że ziarna w różnym stopniu pochłaniają plastyfikator i w różnym stopniu ulegają plastyfikacji. Pociąga to za sobą występowanie wyżej wspomnianych niejednorodności w wyrobach końcowych, a przez to obniżenie ich jakości.

Dotychczas nie opracowano statystycznej metody badań własności ziaren PCW pod kątem zachowania się ich podczas plastyfikacji. W praktyce przemysłowej przydatność wybranej partii PCW do produkcji wyrobów zmiękczonego określa się na podstawie oceny jakości wstępnie wykonanych plastyfikatów. W zależności od rodzaju końcowego produktu próbki mają postać wytłoczonego wężyka lub pręta albo walcowanej folii. Kryterium oceny stanowi liczba tzw. "rybich oczek" występujących na jednostkowej powierzchni wycinka folii lub liczba wyprysków na wybranym odcinku wężyka bądź pręta [6]. Metody te mają jednak tylko orientacyjny charakter, ponieważ do badań używane są wieloskładnikowe mieszanki, a w związku z tym przyczyny występowania zaburzeń mogą mieć różne źródła. Poza tym warunki badań laboratoryjnych odbiegają od warunków przetwórstwa w skali technicznej i

brak usterek podczas prób wstępnych nie wyklucza możliwości występowania wad w wyrzuchach seryjnych. Przybliżoną charakterystykę plastyfikacji daje obserwacja pod mikroskopem ziaren zanurzonych w plastyfikatorze i poddanych działaniu podwyższonej temperatury [3,4,5,7]. Ponieważ budowa ziaren jest bardzo zróżnicowana, wyniki oznaczeń wybranych ziaren nie są reprezentatywne dla całej partii badanego PCW. Dla uzyskania pełniejszego obrazu szybkości zachodzących przemian należy obserwacje powtarzać wielokrotnie. Jest to uciążliwe, z uwagi na długi okres trwania oznaczeń.

Pewne wnioski odnośnie budowy i plastyfikacji ziaren PCW można wyciągnąć także na podstawie analizy krzywych zmian lepkości lub poboru mocy podczas badania mieszanek PCW - plastyfikator w różnego rodzaju plastografach [8,9]. Urządzenia te są jednak przystosowane do rejestracji dużych zmian lepkości lub poboru mocy przez co subtelne różnice przebiegu krzywych, wynikające ze zróżnicowanej budowy ziaren, często pozostają niezauważone.

Jak wykazują przeprowadzone badania, bardziej precyzyjne dane dotyczące struktury ziaren PCW i ich plastyfikacji uzyskuje się podczas oznaczeń zmian lepkości niezbyt stężonych układów PCW-plastyfikator. Przy zawartości kilkunastu procent PCW w mieszaninie zmiany lepkości układów towarzyszące zmiękczeniu polimeru są tak wyraźne, że mogą być badane i rejestrowane za pomocą wiskozymetru rotacyjnego.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań plastyfikacji ziaren różnych typów i partii produkcyjnych PCW za pomocą wiskozymetru rotacyjnego typu Couett'a.

## 2. Metodyka badań

Pomiary przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru RHEOTEST-2, produkowanego przez Prüfgeräte Werk Medingen Dersden-NRD. Wiskozymetr wyposażony jest w pięć układów cylindrów pomiarowych, oznaczonych symbolami N, S1, S2, S3, H, pozwalających na wykonanie pomiarów lepkości w granicach 1 do  $1,8 \cdot 10^4$  N·s/m<sup>2</sup>. Aparat posiada dwa-ście biegów z możliwością wyboru dwóch obrotów na każdym oraz dwa zakresy pomiarowe o różnych dokładnościach /zakres I pozwala na odczyt 10 razy dokładniejszy niż zakres II/. Dla umożliwienia badań lepkości mieszanin PCW-plastyfikator wiskozymetr wyposażono dodatkowo w termostat cieczowy utrzymujący wysoką temperaturę z dużą dokładnością  $\pm 0,5$  K/ oraz rejestrator kompensacyjny z samopisem do ciągłej rejestracji zmian lepkości w trakcie pomiarów.

Warunki oznaczeń zmian lepkości określono na drodze doświadczalnej. Dobierając system pomiarowy, temperaturę oraz szybkość obrotów cylindra, wzięto pod uwagę stabilność chemiczną mieszaniny, jej lepkość maksymalną, dokładność wskazań rejestratora i czas trwania pomiaru. Na podstawie kilkudziesięciu oznaczeń wstępnych ustalono, że mieszanina PCW-plastyfikator /przy nieobecności stabilizatora/ nie ulega jeszcze rozkładowi w temperaturze 428 K oraz że maksymalna lepkość dająca się zmierzyć systemem H przy dużych obrotach, występuje przy składzie mieszaniny około 15 % PCW i 85 % plastyfikatora. Biorąc pod uwagę czułość urządzenia, wybrano bieg 10a [81 obr/min] dla mieszaniny o zawartości 13 % PCW i 87 % plastyfikatora. Taki dobór parametrów pozwolił w przypadku PCW o liczbie Fikentschera 68 wykorzystać cały przedział wychyleń rejestratora przy maksymalnej dokładności jego wskazań /na zakresie I/ i wykonywać pomiary w czasie około 30 minut.

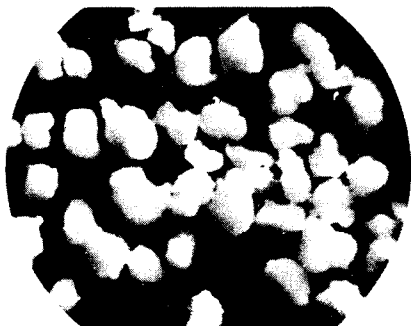


Składniki badanych mieszanin odważono na wadze analitycznej. Zachowując stałą proporcję 13 % wagowych PCW i 87 % wagowych plastyfikatora, dozowano je do zlewki i mieszano bagietką przez 1 minutę. Otrzymaną zawiesinę wlewano do gorącego układu pomiarowego, a następnie włączano samopiszący rejestrator. Oznaczenia wykonywano w temperaturze 428 K systemem cylindrowym H /przeznaczonym do badania past i zawiesin o dużej lepkości/. Przy wszystkich oznaczeniach stosowano stałą szybkość obrotów wewnętrznego cylindra, wynoszącą 81 obr/min.

Przebadano 4 partie produkcyjne PCW w tym jedną partię PCW B-68, jedną partię PCW S-60 oraz dwie partie PCW S-68. W charakterze plastyfikatora użyto ftalanu dwuoktylu /DOF/. Badania wiskozymetryczne poprzedzono obserwacjami ziaren pod mikroskopem optycznym w świetle odbitym. Otrzymane obrazy ziaren utrwalono na błonie fotograficznej i przedstawiono w formie zdjęć. Wyniki oznaczeń zmian lepkości układów PCW-DOF przedstawiono za pomocą wykresów.

### 3. Omówienie wyników badań

Obrazy mikroskopowe ziaren występujących w partiach PCW użytych do badań przedstawiono na rys.1. Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że ziarna wchodzące w skład różnych partii jak i występujące w obrębie jednej partii mogą się znacznie różnić między sobą. W partii I, PCW S-68 można wyodrębnić ziarna o różnych średnicach od 5-200 um. Ziarna większe przypominają budową "śnieżną kulę", a ziarna mniejsze mają budowę zbliżoną do "szklistej perełki". Udział "szklistych perełek" w partii I jest niewielki. Partia II, PCW S-68, podobnie jak poprzednia, posiada ziarna różnych rozmiarów /5-200um/ i różnej budowy.



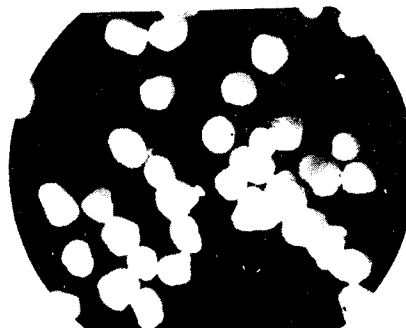
a - partia I; PCW S - 68



b - partia II; PCW S - 68



c - partia III; PCW S - 60



d - partia IV; PCW B - 68

Rys.1 Obrazy ziaren wchodzących w skład badanych partii PCW; światło odbite, powiększenie 100 x

Obserwuje się jednak w niej znaczną liczbę ziaren typu "śnieżnej kuli" klejonych mniejszymi typu "szklistej perełki". Występują także ziarna o budowie pośredniej między "szklistymi", a "śnieżnymi", nieprzezroczyste o dość nieregularnych kształtach ale o gładkich błyszczących powierzchniach.

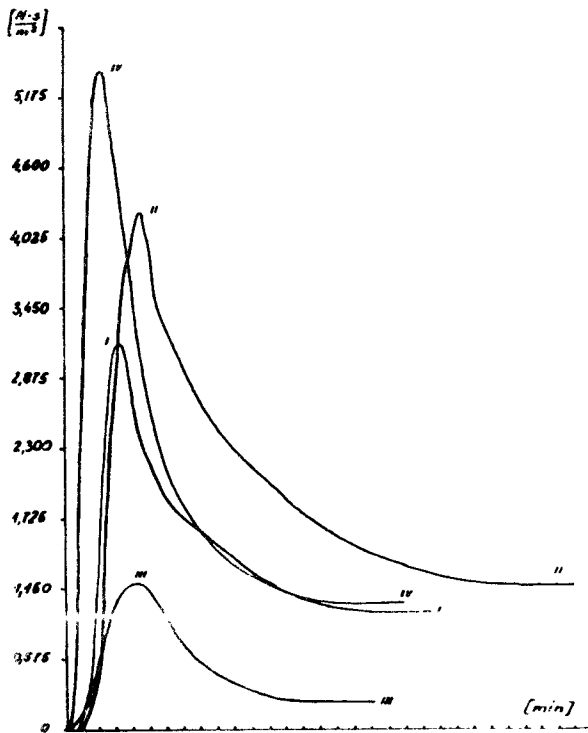
Uziarnienie partii III, PCW S-60, różni się znacznie od partii opisanych poprzednio. W przeważającej większości występują tutaj regularne kule o mniej zróżnicowanych średnicach /60 - 200 um/. Część kul ma gładkie powierzchnie i jest prawie zupełnie przezroczysta. Pozostałe o powierzchniach matowych są nieprzezroczyste.

Ziarna partii IV, PCW B-68, także odbiegają kształtem i budową od pozostałych. Mają one mało zróżnicowane wymiary /60-100 $\mu$ m/ i owalne kształty. Są nieprzeźroczyste, posiadają rozwiniętą, matową powierzchnię.

Na podstawie przeprowadzonych badań reowiskozymetrycznych można stwierdzić, że mieszanina każdej partii PCW z plastyfikatorem, poddana działaniu podwyższonej temperatury, ulega wyraźnym przeobrażeniom fizycznym. W przypadku dużej zawartości plastyfikatora można wyodrębnić trzy etapy przemian. W etapie pierwszym plastyfikator wnika w głąb ziaren powodując ich pęcznienie. Towarzyszy temu znaczny wzrost lepkości zawiesiny. W etapie drugim, pod działaniem sił ścinających występujących w układzie pomiarowym, następuje rozpad ziaren i izolacja ich fragmentów. Lepkość układu gwałtownie spada. Etap trzeci to proces rozpuszczania się PCW w plastyfikatorze. W trakcie rozpuszczania się PCW lepkość mieszaniny powoli obniża się aż do osiągnięcia wielkości granicznej, świadczącej o równomiernym rozproszeniu polimeru w cieczy.

Ponieważ w obrębie badanych partii PCW występują ziarna o różnej wielkości i budowie, wymienione procesy zachodzą w mieszaninie jednocześnie ale w różnym stopniu. Mierząc zmiany lepkości w układzie PCW-plastyfikator można ustalić w jakim momencie dany proces dominuje. Wyniki badań zmian lepkości w układach PCW - DOP dla opisanych wyżej partii I - IV przedstawiono na rys.2.

Analizując przebieg krzywych zmian lepkości łatwo zauważyć, że istnieją wyraźne różnice między nimi. Wszystkie krzywe mają inne maksima lepkości, które są osiągnięte w różnych czasach. Znacznie różnią się także czasy po jakich mieszaniny uzyskały lepkość graniczną. Odmienny kształt krzywych świadczy o różnej podatności ziaren na działanie plastyfikatora, a w związku z tym o ich różnych własnościach fizycznych.



Kys.2 Krzywe zmian lepkości układów PCW-DOF

- I - partia I; PCW S-68
- II - partia II; PCW S-68
- III - partia III; PCW S-60
- IV - partia IV; PCW B-68

stromej wzrost i spadek krzywej świadczą o większej jednorodności ziaren. Dłuższy czas niezbędny do całkowitego rozpuszczenia ziaren partii II sugeruje, że występuje wśród nich pewna ilość ziaren szczególnie trudno ulegająca działaniu plastyfikatora.

Różny przebieg krzywych I i II wyjaśnia przyczyny odmiennego zachowania się obu partii PCW podczas przetwórstwa. W trakcie próbnego wytłaczania polwinitów kablowych wykonanych w oparciu o te partie stwierdzono, że profile otrzymane z mieszanek partii I posiadają powierzchnie pozbawione defektów. Na powierzchniach profili wytłoczono

Krzywe I i II charakteryzują przebieg plastyfikacji partii PCW suspensyjnego o liczbie Fickentschera 68. Krzywa I, w porównaniu z krzywą II wykazuje bardziej stromej wzrost w pierwszym etapie przemian, niższe maksimum lepkości, szybszy spadek w etapie drugim i krótszy czas niezbędny do osiągnięcia wartości granicznej. Na podstawie obserwowanych różnic można stwierdzić, że ziarna polimeru pochodzące z partii I łatwiej pochłaniają plastyfikator, szybciej ulegają rozpadowi i rozpuszczeniu. Bardziej

czonych z mieszanek partii II, przy zachowaniu tych samych parametrów przetwórstwa, wystąpiły liczne nierówności i wypryski. Aby przekonać się czy za powstałe defekty odpowiedzialne są niedostatecznie splastyfikowane ziarna, zmieniono część parametrów w trakcie przetwórstwa, wydłużając czas walcowania mieszanki polwinitowej przed zgranulowaniem i podwyższając temperaturę wylączania. Stworzono przez to lepsze warunki do przenikania plastyfikatora w głąb ziaren PCW. Na uzyskanych profilach stwierdzono spadek ilości wyprysków.

Tablica 1

Zestawienie wielkości wyznaczających charakterystyczne punkty na krzywych zmian lepkości w układach PCW - DOF

Nr partii	I	II	III	IV
Wielkości odczytywane na wykresach				
Czas osiągnięcia lepkości maksymalnej min	3	4	4	2
Czas osiągnięcia lepkości granicznej min	18	26,5	14	16
Lepkość maksymalna $\frac{N \cdot s}{m^2}$	3,20	4,22	1,21	5,42
Lepkość graniczna $\frac{N \cdot s}{m^2}$	0,98	1,21	0,23	1,09

Podobne prawidłowości zaobserwowano podczas badań partii III PCW S-60. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj czas niezbędny do osiągnięcia maksimum lepkości oraz czas potrzebny do rozpuszczenia polimeru. Mimo znacznie niższego ciężaru cząsteczkowego czas ten w

porównaniu z partiami I i II jest stosunkowo długi. Na tej podstawie można sądzić, że większość ziaren trudno pochłaniała plastyfikator i trudno ulegała rozpuszczaniu.

Zgodnie z przewidywaniami opartymi o wyniki badań zmian lepkości, testowe folie wykonane z tej partii PCW posiadały liczne "rybie oczka" łatwe do identyfikacji pod mikroskopem optycznym [10]. Ilość ich była zależna od czasu walcowania folii i przy długich czasach wyraźnie malała. Najłatwiej likwidacji ulegały "oczka" małych rozmiarów, natomiast duże zanikały powoli lub nie dawały się całkowicie usunąć.

Zupełnie odmienne cechy wykazała podczas badań partia IV, PCW B-68. Krzywa zmian lepkości początkowo gwałtownie rosła i w krótkim czasie osiągała wysokie maksimum. Następnie stromo opadała, szybko osiągając wartość graniczną. Zachowanie się układu polimer - plastyfikator świadczy o tym, że ziarna PCW blokowego szybko chłoną plastyfikator, przy czym proces ten przebiega jednocześnie dla większości ziaren. Jednocześnie następuje także rozpad większości spęcznionych ziaren, co jest konsekwencją jednorodności ich budowy. Krótki czas w jakim mieszanina osiąga lepkość graniczną dowodzi, że polimer łatwo rozpuszcza się w plastyfikatorze.

Interesującym zagadnieniem jest fakt wystąpienia wysokiego maksimum lepkości, mimo szybkiego zachodzenia procesów pęcznienia i rozpadu ziaren. Bliższe informacje na ten temat uzyskano podczas obserwacji pod mikroskopem przebiegu pęcznienia ziaren w plastyfikatorze w podwyższonych temperaturach /rys.3/. Stwierdzono, że w częściowo splastyfikowanych ziarnach w pobliżu ich powierzchni występuje otoczka trudniej plastyfikującego się polimeru. Otoczka ta nie wpływa zasadniczo na proces pęcznienia ziaren, ale wyraźnie utrudnia ich rozpad. Następuje on dopiero wtedy, kiedy ziarna osiągną duży przyrost objętości. Ponieważ ziarna mają stosunkowo jednorodną budowę,

rozpad ich następuje prawie jednocześnie, ale dopiero po **znacznym** spęcznieniu. Powoduje to gwałtowny wzrost lepkości układu i występowanie wysokiego maksimum.

Jednorodność budowy ziaren i łatwą ich plastyfikację potwierdziły wyniki próbnego wyłaczania mieszanek polwinitowych wykonanych w oparciu o tę partię PCW B. Profile wykonane w takich

samych warunkach jak w przypadku PCW S-68, partii I, nie posiadały defektów powierzchniowych świadczących o nierównomiernej plastyfikacji ziaren polimeru.



Rys.3 Ziarna PCW B - 68, poddane działaniu DOF w temperaturze 388 K, po upływie 1 minuty; światło przechodzące, powiększenie 100 x

#### 4. Podsumowanie wyników badań

Przeprowadzone badania potwierdziły istotny wpływ budowy ziaren PCW na przebieg ich plastyfikacji. Na podstawie analizy zachodzących zmian lepkości w układach PCW - plastyfikator ustalono, że o szybkości wnikania plastyfikatora w głąb ziaren i rozpuszczania polimeru decyduje zawartość ziaren o budowie porowatej i szklistej. Stwierdzono, że za wydłużenie czasu pęcznienia i całkowitego rozpuszczenia polimeru w plastyfikatorze może być odpowiedzialna nawet niewielka ilość ziaren szczególnie trudno ulegająca działaniu plastyfikatora. Wniosek ten wynika między innymi z porównania przebiegu plastyfikacji partii I i II, PCW S-68. Mimo znacznego podobieństwa budowy ziaren i zastosowania takich samych drastycznych warunków plastyfikacji /wysoka temperatura, duża zawartość DOF/ wystąpiły w obu

partiach wyraźne różnice w czasach trwania kolejnych przemian. Partia II, zawierająca - w porównaniu z partią I - więcej polimeru o budowie szklistej, dłużej ulegała pęcznieniu /o około 1 min./ i rozpuszczeniu /o około 8,5 min./. Podobnie w przypadku partii III, PCW S-60, mimo niższego ciężaru cząsteczkowego szkliste ziarna długo pęczniały i rozpuszczały się w plastyfikatorze. W przeciwieństwie do nich jednorodne i porowate ziarna partii IV, PCW B-68, pęczniały i rozpuszczały się szybko.

Oceniając wyniki badań zmian lepkości w układach PCW-plastyfikator za pomocą wiskozymetru rotacyjnego można stwierdzić, że metoda ta przy odpowiednio dobranych warunkach oznaczeń może służyć do dokładnej oceny zdolności do plastyfikacji ziaren PCW, pochodzących z partii polimeru o zbliżonych lub różnych własnościach fizycznych. Wyniki badań pozwalają także przewidzieć zachowanie się badanego PCW w trakcie przetwórstwa.

#### Literatura

1. Bałkirska W.E., Sztarkman B.P.: Kołoidnyj Żurnał. 3,307, 1965.
2. Bałkirska W.E., Sztarkman B.P.: Płast.Massy 4, 1962.
3. Bort P.N., Ryłow E.E., Okładnow N.A.: Wysokomol. Sojed. 7, 50, 1965.
4. Buchman G., Girll K.: Kunststoffe, 51, 1, 1961.
5. Guziejew W.W., Chochłowa M.M.: Płast.Massy 3, 39, 1972.
6. Leuchs O.: Kunststoffe 50, 227, 1969.
7. Reitburd Ł.I., Szer N.M., Konowałowa B.E.: Zaw.Iab.7, 1965.
8. Schmidt P.: Kunststoffe 41, 23, 1951.
9. Schmieder K., Wolf K.: Kolloid Z. 127, 65, 1952.
10. Skraga J., Zajchowski St., Piszczek K., Zubek I.: Zeszyty Naukowe WSiInż.Nr 14, Chemia /1/, Bydgoszcz, 87, 1974.



ПРИМЕНЕНИЕ РОТАЦИОННОГО ВИСКОЗИМЕТРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТИФИ-  
КАЦИИ ЗЕРЕН ПВХ

Резюме

Исследован ход пластификации ПВХ с разным строением зерен. Изменения вязкости в смесях ПВХ - пластификатор в повышенных температурах назначено с помощью ротационного вискозиметра РЭОТЕСТ - 2. Установлено, что вид кривых изменений вязкости точно связан со структурой зерен.

APPLICATION OF THE ROTARY VISCOMETER TO THE PLASTICIZATION RESEARCH  
OF POLYVINYL CHLORIDES' SEEDS

Summary

The process of seeds' plasticization of PCW proceeded from the different productive portions has been tested. Four portions of PCW differed from each other in the seeds' structure have been used.

The rotary viscometer - RHEOTEST-2- has been used to the estimation of the occurring viscosity changes in PCW systems - plasticizer in the raised temperature. It has been settled that on the ground of the received diagrams, the shape of crooked viscosity changes is narrowly related to the seeds' structure, texture of their homogeneity, molecular weight etc. The given informations referring to the behaviour of the tested portions during plasticization can be useful to the settlement of conditions in processing of polyvinyls formations.



Jan Skraga  
Stanisław Zajchowski  
Kazimierz Piszczek  
Irena Zubek

BADANIA WAD WYROBÓW  
Z PLASTYFIKOWANEGO POLICHLORKU WINYLU

Do badań użyto izolację kablową z wadami powierzchni w postaci gęsto usianych zgrubień. W celu wyjaśnienia przyczyn występowania wad powierzchni przeprowadzono jednocześnie badania z dwoma partiami polichloroku winylu suspenyjnego /PCW -S/, przy czym w pierwszej partii w przeważającej ilości występowały ziarna typu "śnieżnej kuli", a w drugiej partii występowały w znacznej ilości ziarna typu "szklistej perełki". Na podstawie obserwacji pod mikroskopem ścinków wykonanych z izolacji kablowej oraz wyodrębnionych zgrubień i "rybich oczek" z folii poddanych działaniu rozpuszczalnika stwierdzono, że w obu przypadkach są one spowodowane obecnością niecałkowicie zżelowanych ziaren PCW -S. Należy sądzić, że na podstawie badań mikroskopowych ziaren PCW-S można w pewnym stopniu przewidzieć, czy w wyrobach z poliwinilitów będą występowały "rybie oczka".

"Rybie oczka" występują w plastyfikacie wówczas, gdy w użytej partii PCW-S są obecne ziarna o budowie jednolitej, pozbawione jakichkolwiek porów.

## 1. Wprowadzenie

Z każdym rokiem uwidacznia się wzrost produkcji polimerów syntetycznych otrzymywanych z produktów małowcząsteczkowych na drodze

polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddycji. Polimery stanowią dzisiaj podstawowe materiały stosowane w różnych gałęziach współczesnego przemysłu i współczesnej techniki. Szybki rozwój przemysłu i dążność do rozszerzenia kręgu zastosowań polimerów stawiają przed stosunkowo młodą gałęzią nauki cały szereg nowych zadań. Do najważniejszych należą otrzymywanie nowych polimerów oraz modyfikacja istniejących, w celu otrzymania tworzyw o odpowiednich własnościach użytkowych.

Polichlorek winylu /PCW/ jest jednym z pierwszych polimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji. Chociaż znany jest on od dawna, szerokie zastosowanie przemysłowe znalazł dopiero od dwudziestu kilku lat. Główną przyczyną szerokiego zastosowania PCW jest duża możliwość modyfikacji jego własności fizykomechanicznych oraz stosunkowo niska cena. Z tych też powodów do dziś wytrzymuje on konkurencję z innymi, nowszymi tworzywami sztucznymi.

Przetwórstwo PCW prowadzone jest w dwóch zasadniczych kierunkach: otrzymywania wyrobów twardych i plastyfikowanych. Jakość wyrobów plastyfikowanych zależy od wielu czynników, do najważniejszych z nich należą: charakter ziaren PCW, ciężar molowy /cząsteczkowy/ i jego rozrzut, własności chemiczne plastyfikatorów, stabilizatorów i innych dodatków, sposób przygotowania i mieszania plastyfikatorów z polimerem oraz warunki przetwórstwa. Stosując różne typy PCW oraz zmieniając stosunek ilościowy substancji dodatkowych można znacznie zmieniać własności gotowych plastyfikatorów, takie jak: temperaturę zeszklenia i płynięcia, mrozoodporność, wskaźnik płynięcia, wytrzymałość na zerwanie, wydłużenie względne itp. Jednym z najważniejszych problemów interesujących technologów-praktyków jest otrzymanie wyrobów elastycznych w możliwie najszerszym przedziale temperatur oraz posiadających odpowiednią żądaną przez użytkowników jakość.

Wielkość, struktura i niejednorodność ziaren PCW-S zależą od warunków prowadzenia procesu polimeryzacji i stosowanych surowców pomocniczych [3,4]. Wielkość ziaren handlowych gatunków PCW-S waha się w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów. Ziarna posiadają najczęściej mniej lub bardziej porowatą budowę o ciętych porach i odpowiednio rozwiniętą powierzchnię. Ten typ ziaren nazwano "śnieżną kulą". Obok porowatych ziaren dość często można spotkać w danej partii PCW-S ziarna o jednolitej i gładkiej powierzchni typu "szklistej perełki". Ziarna takie mogą posiadać różną wielkość oraz zawierać pory zamknięte lub też mogą być jednolite w całej objętości.

Badaniem struktury PCW-S oraz wpływu plastyfikatorów na własności fizyczne plastyfikatorów poświęcono cały szereg prac [1,2,5-8]. Ogólnie można stwierdzić, że chłonność plastyfikatora przez PCW o zbliżonym stopniu polimeryzacji zależy od charakteru powierzchni ziaren i wielkości porów. Szybkość wnikania plastyfikatora jest tym większa, im większe są pory w poszczególnych ziarnach PCW-S i im mniej jest porów zamkniętych lub trudnodostępnych dla dodawanych cieczy. Najmniejszą chłonność plastyfikatora wykazują ziarna o jednolitej budowie, pozbawione jakichkolwiek porów, przy czym pod uwagę należy brać również wielkość ziaren. Podczas przetwórstwa PCW w przypadku dużej niejednorodności ziaren spowodowanej ich strukturą i wielkością, dość często napotyka się na trudności uzyskania wyrobu o równomiernej i gładkiej powierzchni. Wady w postaci zgrubień, występujące na powierzchni izolacji kablowych i folii z PCW, często zwane są w literaturze naukowej "rybimi oczkami" [8]. Za przyczyny powstawania "rybich oczek" uważa się między innymi: różny charakter i niejednorodność ziaren, zanieczyszczenia, nierównomierne rozprzeczanie plastyfikatorów i innych dodatkowych składników, a także niewłaściwe prowadzenie procesów przetwórstwa.

Celem niniejszej pracy było ustalenie przyczyn występowania nierówności powierzchni izolacji kablowej oraz zastosowanie mikroskopii optycznej do szybkiego ustalenia jednej z przyczyn powstania tych wad.

## 2. Metodyka badań

Do badań celowo użyto odcinków izolacji kabla z poliwinilu o wyjątkowo drastycznych wadach powierzchni /rys.1/. Wady te uwiadaczniają się w postaci dużych, owalnych zgrubień gęsto usianych na powierzchni wyrobu. Zarówno izolację kablową, jak i mieszanek poliwinitową otrzymano w warunkach zgodnych z technologią produkcji, stosowaną do tego rodzaju wyrobów. Równoległe przeprowadzono badania dwóch różnych partii PCW-S:PCW - S 68 i PCW-S 64. Z tych partii wykonano folie na walcierce laboratoryjnej według metody Leushsa [8] w Laboratorium Tworzyw Sztucznych Zakładów Chemicznych "Zachem" w Bydgoszczy. Do wykonania folii przygotowano mieszanek o następującym składzie:



Rys.1 Poliwinitowa izolacja kablowa, pow. 2 x

Tarwinył S	-	70 g ,
Ftalan dwuetyloheksylowy /DOE/	-	30 g ,
Adwastab 52 /rozpuszczalny stabilizator/	-	1 g ,
Kwas stearynowy	-	0,3 g ,
Sadza acetylenowa	-	0,5 g .

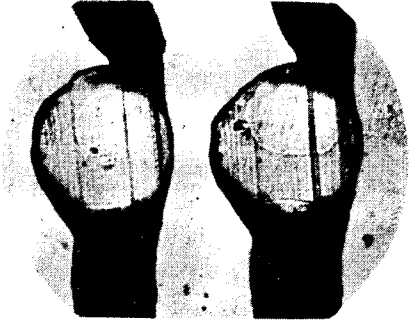
Wymienione składniki wymieszano ręcznie, a następnie walcowano w następujących warunkach :

obroty walców - 21 obr/min. ,  
szczelina między walcami -  $1 \pm 0,1$  mm ,  
temperatura walców - 433 K .

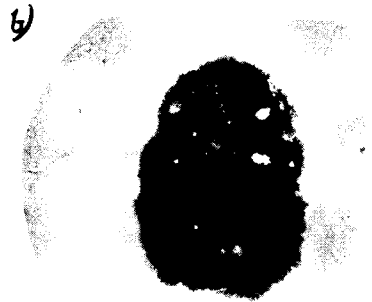
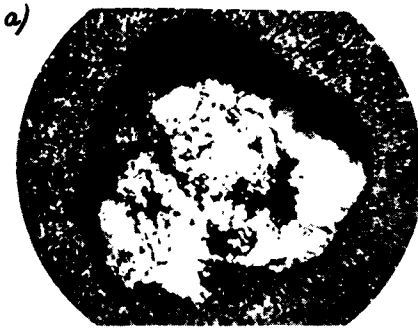
Po 4, 5, 6, 7, 8 i 9 minutach walcowania pobierano ze środka folii próbki o powierzchni około  $50 \text{ cm}^2$ . Próbkę tę schładzano na zimnej, metalowej płycie. Następnie nakładano je na unieruchomiony walec i przez dociśnięcie za pomocą aluminiowej folii podgrzewano do temperatury walców /433 K/ w czasie 20-25 sek., po czym po jednym obrocie walców przy szczelinie między walcami 0,2 mm, zdejmowano. Z otrzymanej folii, o grubości około 0,2 mm, wycięto kwadratowe próbki o powierzchni  $16 \text{ cm}^2$  i pod mikroskopem, w świetle przechodzącym, oceniono, czy występują "rybie oczka". W celu wyodrębnienia charakterystycznych zgrubień otrzymane folie, jak również izolację kablową, rozpuszczano w cykloheksanonie w temperaturze pokojowej. Ciekłą masę wylewano na szkiełko i w sposób mechaniczny wyodrębniano charakterystyczne, nierozpuszczone fragmenty masy. Zgodnie z nomenklaturą zaczerpniętą z literatury, wyodrębnione, nierozpuszczone części będą dalej nazywane "rybimi oczkami", jednak z pominięciem zanieczyszczeń mechanicznych, które znalazły się w mieszankach przypadkowo /np. ziarenka piasku/. W celu bliższego zbadania charakteru wyodrębnionych "rybich oczek" naniesiono je na szkiełko przedmiotowe wraz z dodatkiem cykloheksanonu i DOF, a następnie poddano ogrzewaniu za pomocą etolika Boetiusa w stałej temperaturze, odpowiednio 338 K i 433 K. Zmiany zachodzące w "rybich oczkach" w czasie ogrzewania obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego. Zmiany te sfotografowano i przedstawiono w postaci zdjęć. Jednocześnie przeprowadzono obserwację ściników badanej izolacji wykonanych za pomocą mikrotomu.

### 3. Omówienie wyników

Badany odcinek izolacji kablowej z mieszanki poliwinilowej posiadał na powierzchni dużą ilość zgrubień, przeważnie owalnych /rys.1/. Ocena tej mieszanki, już tylko ze względu na wygląd izolacji z niej wykonanej, była niedostateczna. Wykonano szereg kolejnych ścinów w obrębie jednego zgrubienia, co pozwoliło stwierdzić, że zgrubienia mają kształt kulisty. Na rys.2 przedstawiono jedynie ścinki zgrubienia w miejscu największej jego średnicy.



Rys.2 Ścinki izolacji kablowej, światło przechodzące, pow. 100 x



Rys.3 "Rybie oczka" wyodrębnione z izolacji kablowej przez rozpuszczanie w cykloheksanie:  
 a/ aglomerat "rybich oczek" światło przechodzące, pow. 90 x  
 b/ pojedyncze "rybie oczka", światło odbite, pow. 130 x  
 c/ aglomerat "rybich oczek" światło odbite, pow. 90 x



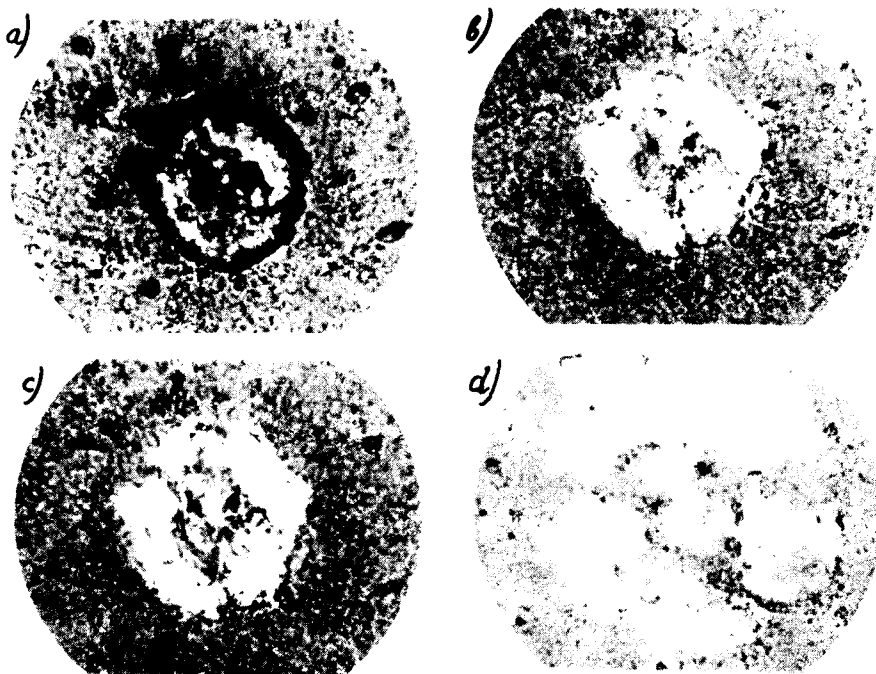
W ścinkach zaobserwowano, że substancja powodująca zgrubienie ma odmienny charakter niż pozostała masa kablowa. W celu wyodrębnienia z badanej izolacji obserwowanych zgrubień najbardziej skuteczną okazała się metoda rozpuszczania poliwinilu w cykloheksanonie. Wyodrębnione tą metodą "rybie oczka", obserwowane za pomocą mikroskopu w świetle przechodzącym i odbitym, przedstawia rys.3. Stanowią one



Rys.4 Przebieg rozpuszczania "rybiego oczka" wyodrębnionego z izolacji kablowej w cykloheksanonie w temp.338K, pow. 70 x :

- a/ czas ogrzewania 1 minuta
- b/ czas ogrzewania 3 minuty
- c/ czas ogrzewania 5 minut
- d/ czas ogrzewania 7 minut
- e/ czas ogrzewania 9 minut

/widoczna na zdjęciu ciemna obrączka pochodzi od pęcherzyka powietrza powiększającego się w czasie ogrzewania/



Rys.5 Przebieg pęcznienia i rozpuszczania "rybiego oczka" wyodrębnionego z izolacji kablowej w DOF w temp. 433 K, pow. 120 x :  
 a/ czas ogrzewania 1 minuta;    b/ czas ogrzewania 5 minut;  
 c/ czas ogrzewania 13 minut;    d/ czas ogrzewania 18 minut.

przeważnie aglomeraty składające się z kilku ziaren. Jednocześnie dość często można zaobserwować ziarna pojedyncze /rys.4a/. Zmiany zachodzące w "rybich oczkach" pod wpływem ogrzewania z dodatkiem cykloheksanonu w temperaturze 338 K przedstawiono na rys.4, a zmiany zachodzące pod wpływem działania DOF w temperaturze 433 K - na rys.5. Wraz z upływem czasu działania rozpuszczalnika, czy też DOF następuje stopniowy wzrost średnicy ziaren oraz zanik konturów. Powyższe zmiany, ukazane na rys. 4 i 5, są charakterystyczne dla ziaren PCW-S, poddanych działaniu substancji spęczniającej. Przebieg pęcznienia i rozpuszczania wyodrębnionych z izolacji kablowej zgrubień wskazuje, że są to nieżelowane ziarna PCW-S lub ich aglome -

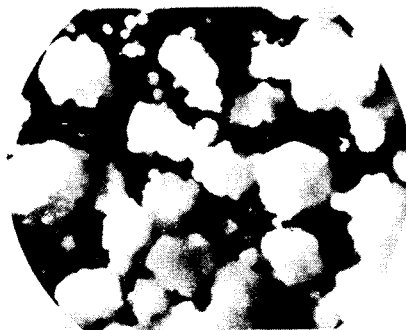
raty. Występowanie w mieszance niezżelowanych właściwie ziaren prowadzi do wniosku, że partia produkcyjna PCW, z której wykonano tę izolację, posiadała ziarna niejednorodne, zróżnicowane pod względem ich podatności na żelowanie.

Ze względu na niemożliwość otrzymania partii PCW-S 68, z której otrzymano badaną izolację, przebadano PCW z dwóch różnych, dostępnych nam partii produkcyjnych

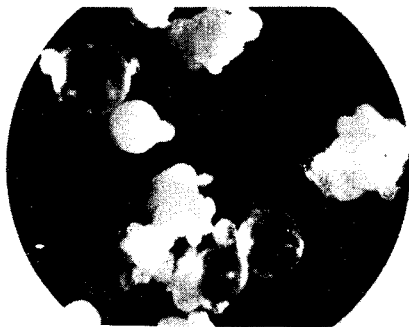
PCW: PCW-S 68 i PCW-S 64. PCW-S 68 będziemy nazywać dalej I partią, a PCW-S 64 - II partią.

Wstępna obserwacja mikroskopowa ziaren PCW-S I i II partii wykazała duże zróżnicowanie w charakterze ziaren, występujące pomiędzy tymi partiami. Większość ziaren I partii to ziarna typu "śnieżnej kuli". Występują tu także małe ziarna o charakterze szklistym.

Wymiary szklistych ziaren są jednakże 10 - 15 razy mniejsze niż wy-



Rys.6 Obraz mikroskopowy ziaren PCW-S 68 w świetle odbitym, pow. 70 x

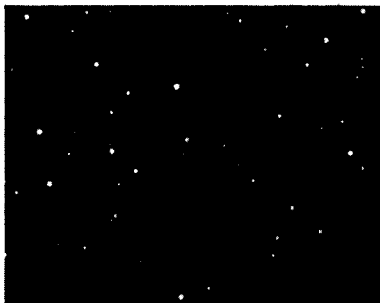


Rys.7 Obraz mikroskopowy ziaren PCW-S 64 w świetle odbitym pow. 70 x

miary ziaren typu "śnieżnej kuli" /rys.6/. Ziarna II partii są bardziej zróżnicowane /rys.7/. W partii tej występują ziarna typu "śnieżnej kuli" oraz typu "szklistej perełki". Ziarna typu "szklistej perełki" wykazują jednolitą budowę powierzchni oraz są zróżnicowane pod względem wielkości. Na podstawie ob-

serwacji mikroskopowej można stwierdzić, że II partia PCW-S różni się od partii I przede wszystkim tym, że zawiera duże, szkliste ziarna o jednolitej, zwartej budowie. Należało więc przypuszczać, że wystą-

a/



b/



c/



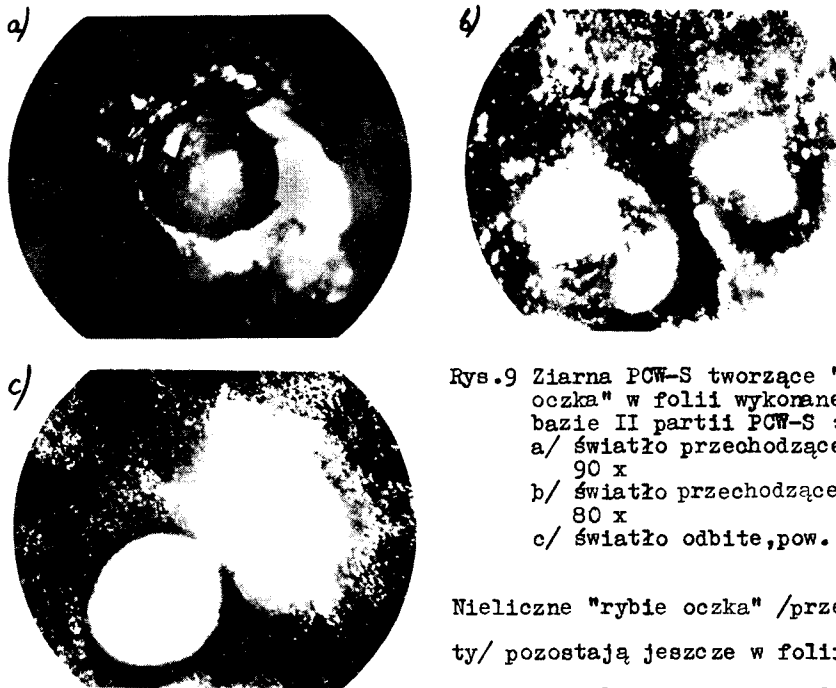
d/



Rys.8 Obraz folii wykonanej na bazie II partii PCW-S w świetle przechodzącym, pow. 3 x :  
 a/ czas walcowania 4 minuty; b/ czas walcowania 5 minut;  
 c/ czas walcowania 7 minut; d/ czas walcowania 9 minut.

ce w II partii duże, szkliste ziarna mogą powodować powstawania "rybich oczek" w wyrobach gotowych. Dla potwierdzenia tego przypuszczenia przygotowano mieszanki na bazie I i II partii PCW-S i otrzymano z nich folię, stosując skład i sposób opisany uprzednio. Folię zdejmowano kolejno po 4, 5, 6, 7, 8 i 9 minutach walcowania. Otrzymane próbki pozwalają stwierdzić, czy w danych warunkach pozostają w wyrobach gotowych niedożelowane ziarna - "rybie oczka". Okazało się, że tylko w folii wykonanej na bazie II partii PCW-S wystąpiły liczne "rybie oczka", widoczne w świetle przechodzącym jako prześwity .

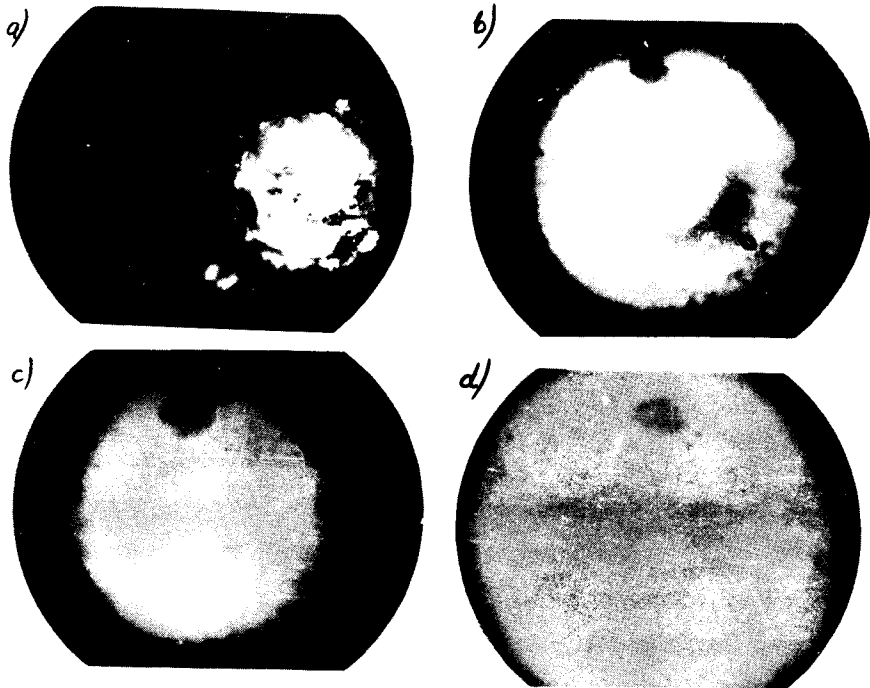
Posiadają one wyraźny kulisty kształt i są grubsze od folii, której grubość wynosi około 0,2 mm, wystają ponad jej powierzchnię /rys. 8/. Natomiast w folii wykonanej na bazie I partii PCW-S nie stwierdzono obecności "rybich oczek" /prześwitów/. Obserwując próbki folii wykonanej na bazie II partii PCW-S, można po kolejnych etapach walcowania stwierdzić stopniowy zanik "rybich oczek" /rys.9/.



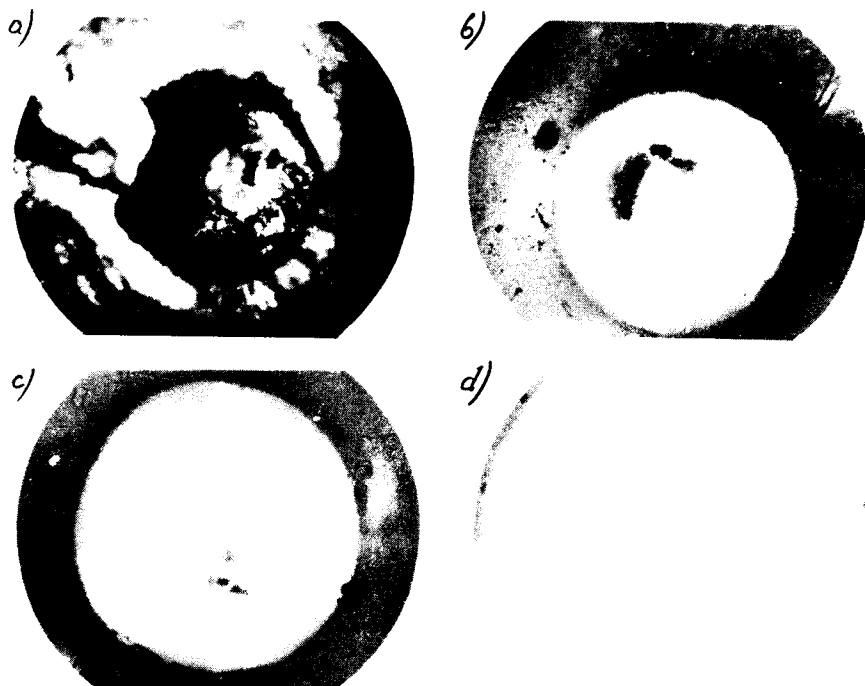
Rys.9 Ziarna PCW-S tworzące "rybie oczka" w folii wykonanej na bazie II partii PCW-S :  
 a/ światło przechodzące, pow. 90 x  
 b/ światło przechodzące, pow. 80 x  
 c/ światło odbite, pow. 80 x

Nieliczne "rybie oczka" /prześwity/ pozostają jeszcze w folii po 9 minutach walcowania. Duża odporność ziaren PCW-S na działanie plastyfikatora jest prawdopodobnie uwarunkowana nie tylko trwałym naskórkem, o którym wspomina w swoich pracach O.Leuchs i inni [8], lecz również jednolitą, pozbawioną nawet porów zamkniętych, budową. W celu dokładniejszego przebadania budowy ziaren PCW-S, tworzących "rybie oczka", wyodrębniono je z folii metodą rozpuszczania w cykloheksanonie /rys.9/ i poddano tym samym badaniom podobnie, jak "rybie oczka" wyodrębnione z izolacji kablowej. Na rys. 10 i 11 przedstawiono zmiany zachodzące w ziar -

nach tworzących "rybie oczka" w folii pod wpływem działania cykloheksanonu i DOF, odpowiednio w temperaturze 338 K i 433 K. W miarę upływu czasu działania rozpuszczalników, w wyniku pęcznienia wzrasta średnica ziaren, aż do całkowitego zaniku granicy rozdziału. Na podstawie przytoczonych zdjęć należy sądzić, że zmiany zachodzące w "rybich oczkach" wyodrębnionych z folii i izolacji kablowej pod wpływem działania użytych cieczy w tych samych warunkach są podobne /rys.4, 5, 10, 11/. Również czas potrzebny do całkowitego zaniku "rybich oczek" w obu wypadkach jest zbliżony. Ziarna występujące w postaci "rybich oczek" posiadają jednolitą, zwartą budowę.



Rys.10 Przebieg rozpuszczania "rybiego oczka" wyodrębnionego z folii w cykloheksanonie w temp. 338 K, światło przechodzące, pow. 100 x :  
 a/ czas ogrzewania 1 minuta; b/ czas ogrzewania 5 minut;  
 c/ czas ogrzewania 7 minut; d/ czas ogrzewania 10 minut.



Rys.11 Przebieg pęcznienia i rozpuszczania "rybiego oczka" wyodrębnionego z folii w DOF w temp. 433 K, światło przechodzące, pow. 100 x :  
 a/ czas ogrzewania 1 minuta;    b/ czas ogrzewania 5 minut;  
 c/ czas ogrzewania 15 minut;    d/ czas ogrzewania 19 minut.

Z porównania I i II partii PCW-S wynika, że duże ziarna typu "szklistej perełki" wymagają znacznie dłuższego czasu żelowania niż ziarna typu "śnieżnej kuli" mimo tego, że II partia PCW-S posiada nieco niższą wartość stałej K. Z praktyki laboratoryjnej wiadomo, że zmniejszenie ilości "rybich oczek", a nawet ich całkowity zanik, można osiągnąć drogą wielokrotnego walcowania, wytłaczania lub zwiększenia czasu żelowania. Metody te nie mogą być jednak stosowane w praktyce przemysłowej ze względu na ich nieekonomiczność, spowodowaną długim czasem trwania procesu.

#### 4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że jedną z głównych przyczyn powstawania wad w gotowych wyrobach z plastyfikowanego PCW, objawiających się w postaci owalnych zgrubień na powierzchni izolacji kablowej, są "rybie oczka". "Rybie oczka" są to ziarna PCW-S niecałkowicie zżelowane, występujące w plastyfikacie wówczas, gdy w wyjściowym PCW obecne są ziarna o budowie jednolitej, typu "szklistej perełki", ziarna pozbawione jakichkolwiek porów. Należy sądzić, że zastosowanie mikroskopowej analizy ziaren danej partii produkcyjnej PCW-S pozwoli w pewnym stopniu przewidzieć, czy w normalnych warunkach przetwórstwa wystąpią wady wyrobów gotowych w postaci "rybich oczek". Należy nadmienić, że opisane powyżej przyczyny powstawania wad wyrobów plastyfikowanych z PCW są tylko jednymi z wielu. W związku z tym prowadzone są dalsze badania zmierzające do ich wyjaśnienia.

#### Literatura

1. Bałakirskaja W.Ł., Sztarkman B.P., Arżakow G.A.: *Plast.Massy*, 3, 11, 1966.
2. Bałakirskaja W.Ł., Piekapiewa O.A., Sztarkman B.P.: *Wysokomolek. Sojed.*, A 10, 883, 1968.
3. Bałakirskaja W.Ł., Sztarkman B.P.: *Kołodidnyj Żurnał*, 3, 307, 1965.
4. Bałakirskaja W.Ł., Sztarkman B.P.: *Plast.Massy*, 4, 1962.
5. Bischof K., Lorenz K.: *Plaste und Kautschuk*, 10, 201, 1963.
6. Bort P.N., Ryłow E.E., Okładow N.A.: *Wysokomolek. Sojed.*, 7, 50, 1965.
7. Buchmann G., Grill K.: *Kunststoffe*, 51, 1, 21, 1961.
8. Leuchs O.: *Kunststoffe*, 50, 227, 1960.



ИССЛЕДОВАНИЕ НЕДОСТАТКОВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИКАТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Резюме

В данной работе исследованы кабельные изделия на основе суспензионного ПВХ, имеющие на поверхности ряд круглых или почти круглых огрублений. Доказано, что эти недостатки связаны, главным образом, с существованием небольшого количества недостаточно желатированных зерен ПВХ. Эти зерна имеют вид однородных стеклянных шариков без поверхностных и внутренних пор.

RESEARCH OF DEFECTS IN THE PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE  
MANUFACTURES

Summary

Reasons of the defects on the surface of the cable insulation manufactured from plasticized polyvinyl chloride /PVC/ have been studied. These defects are related with presence of not exactly gelatinated PCV grains. The former has no porous, uniform structure.



Bernard Torzewski

BADANIA LABORATORYJNE NAD HYDROLIZĄ WSTĘPNĄ  
ODPADÓW KOROWANIA PAPIERÓWKI BUKOWEJ

Zbadano w skali laboratoryjnej wpływ ośrodka hydrolizującego /kwas: siarkowy, siarkawy i octowy/, temperatury /438-458 K/ oraz stężenia kwasu siarkowego /1-3 %/ na efekt wstępnej hydrolizy odpadów korowania papierówki bukowej, pochodzących z Zakładów Celulozowo - Papierniczych w Świeciu n/W. Stwierdzono, że optymalne parametry wstępnej hydrolizy odpadkowej kory bukowej /biorąc pod uwagę możliwości pozyskania furfuralu z kondensatów/ są następujące: temperatura - 438 K, czas hydrolizy w temperaturze maksymalnej - 180 min., stężenie kwasu siarkowego - 1 % i moduł cieczy - 3,5:1. Ilość zawartego w kondensacie furfuralu dla optymalnych warunków wynosi 29,1 g/dm<sup>3</sup>, co odpowiada około 4,5 % w stosunku do bezwzględnie suchego /b.s./ surowca.

1. Wprowadzenie

Kora stanowi jedną z części składowych budowy pnia. Według Krzysika [5] udział kory w miąższości poszczególnych gatunków drzew przedstawia się następująco:

Tablica 1

Udział kory w miąższości poszczególnych gatunków drzew

Gatunek	% kory
Sosna	10 - 17
Świerk	7 - 15
Brzoza	15
Topola osika	13 - 15
Dąb	17 - 20
Olcha	8
Lipa	14

1. korę wewnętrzną,
2. korę zewnętrzną.

Według Changa [1] kora wewnętrzna obejmuje wszystkie tkanki położone między warstwą kambium a ostatnio utworzoną peridermą /tkanką korkową/, tzn. tkanki obszaru wtórnego łyka. Kora zewnętrzna obejmuje tkanki mieszczące się na zewnątrz powstałej ostatnio tkanki korkowej. Pod względem fizjologicznym funkcja kory wewnętrznej polega na transporcie asymilatów i magazynowaniu rezerw pokarmowych, podczas gdy kora zewnętrzna składa się przede wszystkim z komórek martwych i w związku z tym tworzy ona jedynie pierścień ochronny drzewa przed wpływami mechanicznymi i chemicznymi.

Skład chemiczny kory zależny jest od gatunku drzewa, jego wieku i siedliska. Różni się on znacznie od składu chemicznego drewna. Kora zawiera dużą ilość substancji ekstrakcyjnych /do 30%/ i ligniny /do 49%/, natomiast pentozanów /8,3 - 17,5%/ oraz celulozy /18 - 20%/ znacznie mniej niż w drewnie [15].

Ze względu na swój skład chemiczny i budowę morfologiczną kora w procesie przerobu drewna na wytwory przemysłu celulozowo - pa-

Udział kory zmniejsza się z wiekiem drzewa, wzrasta natomiast w miarę pogarszania się bonitacji siedliska.

Biorąc pod uwagę budowę anatomiczną oraz jej funkcje fizjologiczne, korę różnych gatunków drzew można podzielić na dwie główne części :

pierniczego stanowi produkt odpadkowy. Fakt dużej koncentracji tych odpadów stanowi podjętę do szukania sposobów racjonalnego ich przetworu.

Najprostszym i najbardziej rozpowszechnionym sposobem utylizacji kory jest wykorzystanie jej jako paliwa [4,6,10]. Kierunek ten jest jednak mało atrakcyjny. Kora o wilgotności względnej 70 % ma wartość opałową 3768 kJ/kg, przy wilgotności 40 % wartość opałowa kory wynosi 10048 kJ/kg. Ilość wody w korze zależy głównie od sposobu korowania drewna, a ponadto od rodzaju transportu oraz warunków magazynowania. Odpady z korowania mają wilgotność względną w granicach 50 - 70 %. Ich spalanie wymaga uprzedniego odwodnienia.

W ostatnim czasie część pozyskiwanej w przemyśle celulozowo-papierniczym kory znalazła zastosowanie do produkcji płyt pilśniowych typu twardego i izolacyjnego przy zastosowaniu odpowiednio zmodyfikowanej technologii płyt wiórowych z drewna [4,9,12,17]. Pozyskane materiały płytowe cechują się niższymi wskaźnikami wytrzymałościowymi w stosunku do ustalonych dla stosowanych w meblarstwie płyt wiórowych, natomiast własności izolacyjne są znacznie wyższe.

W wielu krajach, wśród nich w Polsce, prowadzi się badania nad kompostowaniem kory w celu uzyskania nawozu organicznego [4, 6, 16]. Wadą kory jako nawozu jest niekorzystny stosunek węgla do azotu  $C : N = 30-35 : 1$ , w porównaniu ze stosunkiem  $C : N = 2 : 1$  w mikroorganizmach gleby. Brak azotu uzupełnia się przez traktowanie kory amoniakiem, jego związkami, fekaliami lub gnojówką. Uzyskany nawóz daje dobre efekty w ogrodnictwie, hodowli pieczarek i w rolnictwie. Ujemną stroną tego kierunku wykorzystania kory są wysokie koszty produkcji i ograniczony krąg odbiorców.

Otrzymanie mas włóknistych, papieru i tektury z samej kory nie dało pozytywnych rezultatów [16]. Roztworzenie kory w porównaniu z roztwarzaniem drewna charakteryzuje się niską wydajnością, wy-

sokim zużyciem chemikaliów i dużą ilością zanieczyszczeń. Stosunkowo dobrą masę z kory można otrzymać sposobem czysto mechanicznym, polegającym na rozdrobieniu surowca w młynach stożkowych, a następnie intensywnie w holendrze. Po odpowiednim sortowaniu daje to masę, która może być dodana w ilości 25 % do tektur bez pogorszenia ich własności [16] .

Inne próby użytkowania kory na drodze chemicznej polegają głównie na jej ekstrakcji, pirolizie i zgazowaniu [1, 4, 8, 16] .

Wiele substancji uzyskiwanych podczas ekstrakcji ma duże znaczenie dla medycyny, szczególnie alkaloidy takie jak chinina, strychnina, brucyna. Poza tym wiele substancji stosuje się jako garbniki.

W procesach pirolizy kory najważniejszymi produktami są węgiel drzewny i destylaty. Węgiel z kory, którego wydajność jest wyższa niż z drewna, ma zbyt dużą zawartość popiołu. Może być jednak stosowany do celów medycznych, jako wypełniacz w przemyśle gumowym, jako reduktor w przemyśle metalurgicznym i do produkcji elektrod.

W dostępnej literaturze fachowej nie znaleziono danych dotyczących możliwości pozyskania furfuralu z odpadów korowania papierówki bukowej.

Szerokie możliwości wykerzystania furfuralu w różnych dziedzinach gospodarki narodowej, przy jednoczesnej utylizacji odpadów z korowania papierówki bukowej, wskazują na celowość badań przedstawionych w dalszej części pracy.

Praca niniejsza miała na celu przeprowadzenie wstępnej hydrolizy odpadów korowania papierówki bukowej rozcieńczonymi roztworami kwasów : siarkowego, siarkawego i octowego dla usunięcia łatwo hydrolizujących węglowodanów. W oparciu o przeprowadzone badania podjęto próby określenia optymalnych warunków przeprowadzenia wstępnej hydrolizy kwasowej z punktu widzenia składu kondensatu z uwzględnieniem możliwości pozyskania furfuralu.

## 2. Część doświadczalna

Zakres pracy obejmował :

a/ określenie składu chemicznego odpadów korowania papierówki bukowej;

b/ badania nad wstępną hydrolizą odpadkowej kory bukowej w temperaturze 438-453 K przy użyciu roztworów kwasu siarkowego o stężeniu 1 %; 2 % i 3 %;

c/ badania nad wstępną hydrolizą odpadkowej kory bukowej w temperaturach 438-458 K przy użyciu roztworów kwasów siarkowego i octowego.

### 2.1. Metodyka i wyniki badań

Celem określenia składu chemicznego odpadów korowania papierówki bukowej rozdrobniono je na młynku "Kosmos", po czym poddano analizie sitowej. Frakcję 0,5 - 1,0 mm poddano ekstrakcji alkoholem metylowym. W wyekstrahowanym surowcu przeprowadzono następujące badania analityczne:

- a/ oznaczenie zawartości celulozy,
- b/ oznaczenie zawartości ligniny,
- c/ oznaczenie zawartości pentozanów,
- d/ oznaczenie zawartości żywic, tłuszczów i wosków,
- e/ oznaczenie zawartości popiołu,
- f/ oznaczenie składu części węglowodanowej.

Wyniki powyższych oznaczeń zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Zestawienie wyników analizy odpadów korowania papierówki bukowej

Składniki	Zawartość w %	Metoda
Celuloza	22,62	Kürschnera-Hoffera
Lignina	34,37	TAPPI T-13 m-54
Pentozany	20,47	Bromkowo-bromianowa /mnożnik 1,56/ [ 11]
Żywiec, tłuszcze, woski	16,19	Kürschnera [ 7 ]
Popiół	5,49	TAPPI T-15 m-58
Część węglowodanowa :		Chromatografii bibułkowej [ 3 ]
glikoza	47,69	
arabinoza	10,35	
ksyloza	41,96	

Hydroлизę wstępną prowadzono w autoklawie kwasoodpornym o pojemności 1,2 dm<sup>3</sup>. Każdorazowo ładowano do autoklawu 200 g b.s.surowca i zalewano 700 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego o stężeniu od 1 do 3 %. Czas podgrzewania autoklawu do temperatur maksymalnych /438, 448 i 458 K/ był we wszystkich próbach stały :

- a/ temperatura początkowa - pokojowa /około 293 K/,
- b/ czas ogrzewania do temperatury 378 K - 30 minut,
- c/ postój w temperaturze 378 K - 60 minut,
- d/ czas ogrzewania od temp. 378 K do temp.maksymalnej - 30 min.
- e/ czas ogrzewania w temp.maksymalnej - 180 minut.

Po osiągnięciu temperatury maksymalnej z autoklawu odprowadzono i skraplano opary, otrzymując około 300 cm<sup>3</sup> kondensatu. Po przeprowadzonej hydroлизie wstępnej wurnik chłodzono do temperatury 333 K, ot-



wierano, a zawartość jego sączono przez lejek Büchnera z ułożonym na dnie krążkiem z płótna. Po oddzieleniu hydrolizatu pozostałość na lejku przemywano ciepłą wodą o temperaturze 343 K, a następnie zimną wodą destylowaną do zaniku odczynu kwaśnego. Zhydrolizowaną korę przenoszono do zlewki, zalewano wodą destylowaną i pozostawiano do następnego dnia celem umożliwienia dyfuzji resztek kwasu z kory. Korę ze zlewki przemywano ponownie na lejku Büchnera do obojętnego odczynu przesącza, po czym rozkładano na kuwecie dla wysuszenia.

Po wyschnięciu zhydrolizowaną korę zbierano ilościowo, wazono i oznaczano wydajność.

Kondensaty poddawano analizie, wykonując następujące oznaczenia :

- a/ zawartość furfuralu - metodą bromkowo-bromianową [13] ,
- b/ kwasowość w przeliczeniu na kwas octowy - metodą miareczkową [13] ,
- c/ pH [13] ,
- d/ zawartość metanolu - metodą Wimmera [14] .

W hydrolizatach oznaczano :

- a/ substancje redukujące - metodą Schorla [13] ,
- b/ zawartość furfuralu - metodą bromkowo-bromianową [13] ,
- c/ kwas lewulinowy - metodą miareczkową [2] .

Wyniki oznaczeń zestawiono w tabelicy 3.

Odpady korowania papierówki bukowej przed procesem hydrolizy wstępnej przy użyciu kwasu siarkawego i octowego poddawano impregnacji przez 24 godzin.

Do doświadczeń używano 100 g b.s. kory, 500 cm<sup>3</sup> wody i 50 cm<sup>3</sup> 5% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> lub 40 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Proces hydrolizy po impregnacji prowadzono według metodyki podanej wyżej.

Wyniki zestawiono w tabelicy 4.

Tablica 3

Zestawienie składu chemicznego koncentratów i hydrolizatów z wstępnej hydrolizy odpadów korowania papierów-  
ki bakowej rozcieńczonymi roztworami kwasu siarkowego

Nr pró- by	Warunki hydro- lizy		Ilość substancji wyhydroli- zowanych z kory %	Ilość kop- densa- tu cm <sup>3</sup>	Ilość hydro- lizatu cm <sup>3</sup>	Skład kondensatu			Skład hydrolizatu			
	Stęże- nie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Tempera- tura me- ksymalna K				furfu- ral g/dm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH g/dm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> OH g/dm <sup>3</sup>	pH kon- den- satu	Substan- cje re- dukujące g/dm <sup>3</sup>	furfu- ral g/dm <sup>3</sup>	kwas lewu- linowy g/dm <sup>3</sup>
1	1	438	31,35	305	150	29,1	5,10	16,3	3,2	38,4	10,1	1,74
2	1	448	31,80	300	145	29,8	5,94	12,5	3,1	15,2	5,0	-
3	1	458	33,40	295	140	30,7	7,44	5,9	2,9	11,1	0,9	-
4	2	438	32,30	310	140	28,9	6,25	16,4	3,1	29,8	9,8	1,74
5	2	448	34,08	305	150	29,2	7,60	14,3	2,9	18,2	5,3	-
6	2	458	35,18	300	145	29,5	9,00	7,8	2,8	11,8	1,3	4
7	3	438	34,72	295	155	25,9	8,90	17,2	2,1	28,3	9,2	1,74

Tabela 4

Zestawienie składu chemicznego kondensatów i hydrolizatów z wstępnej hydrolizy odpadów korowania papierówki bukowej roztworami kwasów siarkowego i octowego

Nr pró- by	Warunki hydrolizy		Ilość substancji wyhydroliz- owanych z kory %	Ilość konden- satu cm <sup>3</sup>	Ilość hydro- lizatu cm <sup>3</sup>	Skład kondensatu			pH kon- den- satu	Skład hydrolizatu		
	Rodzaj kwasów	Temper. maksy- malna K				furfu- ral g/dm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH g/dm <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> OH g/dm <sup>3</sup>		substanc- cje re- dukujące g/dm <sup>3</sup>	furfu- ral g/dm <sup>3</sup>	kwasy le- wulinowy g/dm <sup>3</sup>
8	octowy	438	31,44	320	100	11,8	62,4	3,41	2,8	15,4	6,28	-
9	octowy	458	33,77	305	100	9,8	65,4	2,57	2,6	11,8	0,84	-
10	siar- kowy	438	35,04	330	90	12,2	5,3	3,94	1,8	33,8	7,22	0,174

### 3. Omówienie wyników

Chemicznej analizy składu odpadów korowania papierówki bukowej wynika, że zawierają one dużą ilość pentozanów i mogą stanowić cenny surowiec dla produkcji furfuralu, gdyż ilość furfuralu pozyskiwanego przy hydrolizie surowca zależy w pierwszym rzędzie od ilości pentozanów w tym surowcu.

Ujemnym czynnikiem, z punktu widzenia możliwości zastosowania hydrolizy wstępnej jest duża /5,49 %/ zawartość popiołu.

Wyników analizy zestawionych w tabelicy 2 nie można jednak traktować jako średnich dla odpadów korowania papierówki bukowej, gdyż surowiec ten cechuje duża niejednorodność pod względem składu chemicznego /zależnie od warunków korowania/

Analizując wyniki badań przedstawione w tabelicy 3 można zauważyć, że zawartość furfuralu w kondensacie wynosi 25,9-30,7 g/dm<sup>3</sup>, a metanolu 5,9-17,2 g/dm<sup>3</sup>. W podanych warunkach można otrzymać 4,0-4,5 kg furfuralu, 0,9-2,5 kg metanolu na 1 Mg b.s. kory. Przeciętna wydajność kondensatu wynosi 1500 dm<sup>3</sup>, a hydrolizatu 755 dm<sup>3</sup>. Zawartość substancji redukujących w hydrolizacie wynosi 11,0-38,0 g/dm<sup>3</sup>.

W badanych warunkach hydrolizy wstępnej ilość substancji wyhydrolizowanych wynosi 31,35 - 35,18 %. Jako optymalne warunki wstępnej hydrolizy odpadów korowania papierówki bukowej, szczególnie pod względem zawartości furfuralu i metanolu w kondensacie oraz substancji redukujących w hydrolizacie, należy przyjąć stężenie kwasu siarkowego 1 % i temperaturę 438 K.

Analizując wyniki doświadczeń przedstawione w tabelicy 4 można zauważyć, że zawartość furfuralu w kondensacie wynosi 9,8 - 12,2 g/dm<sup>3</sup>, a metanolu 2,57 - 4,04 g/dm<sup>3</sup>. W podanych warunkach można otrzymać 3,0 - 4,0 kg furfuralu, 0,7 - 1,3 kg metanolu na 1 Mg b.s.

tory. Zawartość substancji redukujących wynosi w hydrolizacie 11,8 - 13,8 g/dm<sup>3</sup>.

Zastosowanie do hydrolizy wstępnej roztworów kwasów siarkowego lub octowego daje znacznie gorsze rezultaty zarówno jeżeli chodzi o wydajność furfuralu, jak również jego stężenie w kondensacie.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone próby laboratoryjne wstępnej hydrolizy odpadów korowania papierówki bukowej za pomocą rozcieńczonych roztworów kwasów : siarkowego, siarkawego i octowego pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków :

a/ odpady korowania papierówki bukowej, tzw. kora odpadkowa jest materiałem zawierającym około 20 procent pentozanów, co stanowi ponad 40 % zawartej w tym surowcu frakcji węglowodanowej;

b/ odpadkowa kora bukowa, z uwagi na znaczną zawartość pentozanów, stanowi dobry surowiec do otrzymywania furfuralu, który jest cennym związkiem chemicznym o szerokich możliwościach zastosowania w różnych gałęziach gospodarki;

c/ w optymalnych warunkach hydrolizy wstępnej odpadów korowania papierówki bukowej :

stężenie kwasu siarkowego - 1 %,

temperatura maksymalna hydrolizy - 438 K,

czas hydrolizy w temperaturze maksymalnej - 180 minut,

czas podgrzewania do temperatury maksymalnej - 120 minut,

moduł cieczy 3,5 : 1

ilość zawartego w kondensacie furfuralu wynosi 29,1 g/dm<sup>3</sup>, co odpowiada około 2,5 % w stosunku do b.s. surowca.



## Literatura

1. Bravning B.E.: *Chimija dREWIESINY*, Moskwa 1967.
2. Kin Z., Stawecka J.: *Prz.papiern.*, 9, 303-306, 1968.
3. Kin Z., Surma B.: *Instrukcja laboratoryjna analizy chromatograficznej surowców włóknistych i mas celulozowych /niepublikowana/*.
4. Kozmal F.: *Papir a Celulosa*, 9, 175-181, 1963.
5. Krzysik F.: *Nauka o drewnie*, Skrypt SGGW, Warszawa 1954.
6. Krzysik F.: *Przemysł drzewny*, 4, 12-14, 1969.
7. Kürschner K.: *Rozbor bukowej kory*, Bratysława 1967.
8. Ljamin W.A.: *Gazyfikacja dREWIESINY*, Moskwa 1967.
9. Marian K.: *Svensk Papperstidn*, 7, 225-229, 1959.
10. Marder M.W.: *Opyt szigania kory na cellulozozno-bumaznych kombinatach*. Moskwa 1967.
11. Obolenskaja A.W.: *Prakticzeskije raboty po chimii dREWIESINY i cellulozozy*, Moskwa 1965.
12. Shook R.E.: *Paper Mill News*, 9, 23-24, 1959.
13. Sieber R.: *Die Chemische - Technischen Untersuchungs - Methoden der Zellstoff und Papier-Industrie*, Berlin-Heidelberg 1951.
14. Sumarokow W.P.: *Metody analiza produktów pirogeneticzeskoj piererabotki dREWIESINY*, Moskwa - Leningrad 1960.
15. Szwarczstajn E.: *Technologia mas celulozowych i papieru*, Skrypt PZ, Łódź 1956.
16. *Utylizacja kory*, Pracownia Studiów Biura Projektów Przemysłu Papierniczego, Łódź 1965.
17. Yrjönen E.: *Paperi Ja Puu Papper och Trä*, 2, 67-68, 1962.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО ПРЕДГИДРОЛИЗУ БУКОВОЙ КОРЫ

## Резюме

Буковая кора отличается содержанием около 20% пентозанов. В результате соответственно проведенного предгидролиза буковой коры /концентрация серной кислоты - 1%, температура - 436 К, время - 180 мин./ получен фурфурол с выходом около 4,5% в отношении к примененному сырью.

## LABORATORY INVESTIGATIONS INTO PRELIMINARY HYDROLISIS OF BEACH BARK

## Summary

The beach bark is characterized by a content of about 20 % of pentosans. Furfural with a yield of 4,5 % based on the raw material used was obtained as a result of an adequate preliminary hydrolisis of beach bark /sulphuric acid 1 %, temperature 438K, time 180 minutes/.







Biblioteka Główna ATR  
w Bydgoszczy

933

Ox

15/1

1976