

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR — TOIMITTAJA
Harald Nyberg

INNEHÅLL — SISÄLTÖ

Harald Tötterman: Vattenförorening genom avfallsvatten från sulfitecellulosafabriker och medel att motverka densamma (<i>Water Pollution by Waste Waters from Sulphite Pulp Mills and Means of Avoiding Pollution</i>)	85
Eino Uusitalo: Thermodynamic Changes Associated with the Formation of Metal Complexes in Solution	101
L. Portin: Några nya syntetiska lackbindemedel (<i>Some New Synthetic Varnish Binders</i>)	111
Paul Ingelius: Lars Bertel Willberg in memoriam	121
Kirjallisuutta	121
Finska Kemistsamfundets verksamhet	122

BDH



varuförteckningen upptar mer än 6000 produkter

Det mångsidiga urvalet standardförpackade kemikalier, den noggranna analytiska kontrollen av produktionen, informationspublikationerna, den tekniska fackkunskapen samt produkternas standardiserade renhetsgrad är faktorer, som leder till att allt flere laboratorier lutar på namnet BDH.

The **BRITISH DRUG HOUSES Ltd**
BDH Laboratory Chemicals Group
Poole, England

DROGCENTRAL Ab
Helsingfors, Vilhelmsgatan 4, tel. 61 451
interurb. A 8415

Finska Kemistsamfundets Meddelanden

Annonspris		Prenumerationspris	
på annonsidor	8.000:—	i Finland	400:—
på sidor mot text	10.000:—	till utlandet	500:—
på bakpärmen	10.000:—		

Annons- och prenumerationsärenden

Fil. mag. B. C. Fogelberg
Centrallaboratorium Ab S. Hesperiang. 4. tel. 44 01 01, 67 10 19

Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja

Ilmoitushinnat		Tilauhintat	
ilmoitussivulla	8.000:—	Suomessa	400:—
tekstin vastaisella sivulla	10.000:—	Ulkomailla	500:—
takakannessa	10.000:—		

Ilmoitus- ja tilausasiat

Fil. maist. B. C. Fogelberg
Oy Keskuslaboratorio E. Hesperiang. 4. puh. 44 01 01, 67 10 19

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

67 årg.

1958 N:o 3

67 vuosik.

Utgiven av — Julkaisija
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura
Styrelse — Hallitus
TOR SMEDSLUND — MAGNUS ALFTHAN — TERJE ENKVIST
CH. GUSTAFSSON — WALDEMAR JENSEN — OLOF JERNSTRÖM
GÖSTA SILÉN — JACOBUS SUNDMAN

Sekreterare — Sihteeri
PER FALCK, Fredriksgatan 16 B 31 Fredrikinkatu tel 62 44 55 puh
Kassör — Rahastonhoitaja

B. C. FOGELBERG: S. Hesperiangatan 4 E. Hesperiangkatu
tel 44 01 01, 67 10 19 puh

Arkivarie — Arkistonhoitaja
ANNA GRÖNVIK, S. Hesperiangatan 4 E. Hesperiangkatu tel 44 01 01, 44 73 99 puh

Redaktör — Toimittaja
HARALD NYBERG, Parkgatan 7a A Puistokatu tel 61 768, 62 47 00 puh

Vattenförorening genom avfallsvatten från sulfitcellulosafabriker och medel att motverka densamma*

*Water Pollution by Waste Waters from Sulphite Pulp Mills and Means of
Avoiding Pollution*

*Harald Tötterman***

Oy Keskuslaboratorio — Centrallaboratorium Ab, Helsingfors

Sulfitcellulosaindustrin har den tvivelaktiga äran att på grund av sina avfallsvattens mängd och art betraktas som den förnämsta förorenaren av våra vattendrag. Den föroreningsverkan som utövas av andra träförädlingsindustrier är i jämförelse härmed relativt liten, varför dessa industrier i detta sammanhang icke kommer att behandlas.

* Föredrag vid Kemistdagarna i Helsingfors 13—14.1.1958

** *Harald Tötterman*, D. Phil., Head of the Department for Inorganic Chemistry, Oy Keskuslaboratorio — Centrallaboratorium Ab (The Finnish Pulp and Paper Research Institute) P. O. Box 136, Helsinki/Helsingfors, Finland.

I det följande kommer först att i korthet redogöras för sulfitprocessen och de olika slag av avfallsvatten som uppstår vid cellulostatillverkning enligt denna metod. I ett följande avsnitt skall dessa avfallsvattens roll som vattenförorenare belysas, och slutligen skall ges en översikt av de medel som står till buds för att minska den av sulfitcellulosaindustrin utövade vattenföroreningen.

I. Sulfitprocessen och dess avfallsvatten

Cellulostatillverkning enligt sulfitprocessen består i att veden i form av flis uppslutes med kalcium-, natrium-, ammonium- eller magnesiumbisulfid och ett överskott fri SO₂, varvid cellulosan separeras från ligninet som går i lösning. I vårt land användes på ett undantag när kalcium som bas vid sulfitcellulostatillverkningen. Kokningen försiggår i normala fall vid 120—145°C och ca 5—6 atö. Efter kokningen skiljes kokvätskan, eller avluten som den i detta skede benämnes, från cellulosan enligt olika förfaringsätt. Därefter tvättas och silas massan, blekes eventuellt och torkas slutligen. Kvantiteten sulfitavlut i kokaren efter avslutat kok uppgår till ca 8 m³ per ton massa, och huvuddelen av dess torrsubstans består av kalciumsalter av lignosulfonsyror. Luten innehåller även en betydande mängd socker. I starkmasselutar anges sockerhalten vara ca 140 kg per ton utlöst ved och i silkesmasselutar är denna kvantitet ca 200 kg per ton utlöst ved. Man kan räkna med att något över hälften av vedens torrsubstans förefinnes löst i avluten. En uppfattning om dennas sammansättning erhålles av sammanställningen i tabell n:r 1.¹⁾

Tabell N:r 1

Sammansättning hos sulfitavlut ur granved

Neutraliserad torrsubstans	g/l	100
Total sockerhalt som glukos	»	15—22
Hexoser	»	11—16
Pentoser	»	4—6
Flyktiga syror ber. som ättiksyra	»	2—5
Totalsvavel ber. som SO ₂	»	8—10
Total oorganisk (fri) SO ₂	»	0.5—2.5
Organiskt löst bunden SO ₂	»	3.0—5.0
Lignin som lignosulfonat	»	50—60
Kalcium	»	7—10
Div. organiska föreningar (aldehyder, uronsyror, hartser)	»	2—5
pH 1.5—3.0		

Större delen av våra sulfitcellulosafabriker utnyttjar avlutens hexoshalt för spritfabrikation. För ändamålet neutraliseras avluten med kalciumkarbonat, vanligen i form av s.k. mesa

från sulfatcellulosaindustrin, och dessutom tillsättes vissa när-salter. Den förjasta avluten benämnes drank.

En cellulosafabrik är en mycket stor vattenförbrukare. För att producera ett ton oblekt sulfitmassa använder man normalt 250—300 m³ vatten. Detta betyder att den erforderliga vattenkvantiteten i l/min ungefär motsvarar tillverkningen av massa i t/år. För tillverkning av blekt massa erfordras ytterligare 50—60 % vatten, och vissa specialkvaliteter erfordrar t.o.m. den dubbla och tredubbla vattenmängden mot vanligt oblekt massa. Fabrikationsvattnet lämnar fabriken i form av mer eller mindre förorenade avfallsvatten. En nyligen utförd inventering av förhållandena vid en av våra fabriker som tillverkar blekt sulfitmassa och har spritfabrik visade, att totalmängden av starkare förorenade avloppsvatten var ungefär 50 % av fabrikationsvattnemängden. De olika typerna av avfallsvatten och deras procentuella andel av totala avfallsvattnemängden framgår av tabell N:r 2.

Tabell N:r 2

Olika typer av avfallsvatten från en sulfitfabrik med blekeri och spritfabrik

Drank och starkare tvättavlutur (torrhalt 73 kg/m ³)		4.5 %
Utspädda tvättavlutur (» 30 »)		5.5 »
Blekeriavfallsvatten:		
efter klorering (» 0.25 »)		34.0 »
» neutralisering		20.4 »
» alkaliraffinering (» 2 »)		23.6 »
» hypokloritbehandling		12.0 »
		100.0 %

Av tabell N:r 2 ser man att totalvolymen av blekeriavfallsvattnen utgör 90 % av hela avfallsvattnemängden. Deras torrsubstanshalt är dock ringa jämfört med dranken och tvättavlutarna, men på grund av de stora volymerna kan deras föroreningsverkan dock icke negligeras.

II. Sulfitfabriksavfallsvattnen såsom vattenförorenare

För en approximativ uppskattning av vattenförorenande industriens föroreningsverkan användes ofta den s.k. folkmängdsekvivalenten. Varje industri anses härvid motsvara en viss folkmängd, folkmängdsekvivalenten, med avseende på föroreningsverkan. Vid beräkning av denna ekvivalent utgår man lämpligen från att föroreningsverkan är proportionell mot industrins produktion. För sulfitcellulosa har man använt folkmängdsekvivalenten 2 000 per ton producerad cellulosa per dag

om fabriken har alkoholproduktion och 3 000 om sådan fabriktion saknas.² Enligt denna beräkningsgrund skulle alltså en sulfitecellulosafabrik med en dagsproduktion om 200 ton med avseende på föroreningsverkan motsvara en befolkning om 400 000 resp. 600 000 personer beroende på om spritfabrik finnes eller ej. På samma sätt har man beräknat att Finlands hela sulfitecellulosaindustri i vattenföroreningsavseende skulle motsvara en befolkning om 7.5 miljoner. Dessa höga siffror bör dock betraktas med en viss reservation. Man bör nämligen observera, att folkmängdsekvivalenten kan anges med tämligen stor säkerhet blott för sådana industriella avfallsvatten, som är någorlunda likartade med hushållsvatten. Däremot måste man anse folkmängdsekvivalenten vara en mycket approximativ siffra vid bedömning av industrier, där avloppsvattnet huvudsakligen innehåller sådana föroreningar som normalt icke förekommer i hushållsvatten.³ Till denna grupp av industrier måste man otvivelaktigt räkna sulfitecellulosaindustrin.

Ur vattenföroreningssynpunkt spelar syrehushållningen i vattnet den största rollen, varför kännedomen om sulfiteavlutens och övriga sulfitefabriksavfallsvattens syreförbrukande egenskaper ger den bästa möjligheten till en bedömning av sulfitecellulosaindustrins roll såsom vattenförorenare. Den s.k. biokemiska syreförbrukningen (BS eller BOD) angives vanligen som mg förbrukat syre under olika tidsintervaller, oftast under 5 dygn.

Den biokemiska syreförbrukningen hos den koncentrerade sulfiteavluten är mycket hög, 30—40 g/l under 5 dygn. Huvudkomponenternas i avluten andel i denna framgår av tabell N:r 3.⁴

Tabell N:r 3

Olika sulfiteavlutskomponenters andel i den biokemiska syreförbrukningen under 5 dygn

Komponent	% av BS ₅
Omedelbar syreförbrukning (SO ₂)	11
sockerarter	63
Ättiksyra	12
Alkohol	1
Lignin, furfural m.m.	13
	100

Av tabellen ser man att den största komponenten i sulfiteavlutens BS₅ utgöres av sockerarterna, medan ligninet på grund av sin långsamma nedbrytning spelar en relativt obetydlig roll. Den biokemiska syreförbrukningen stiger efter de första dygnen endast långsamt med tiden. Så är t.ex. BS₅ ännu 60—70 % av BS₂₀, och vissa forskare anser att ligninet nedbrytes fullständigt först efter en period om ca 5 månader. Den teoretiska totala

biokemiska syreförbrukningen hos sulfiteavlut efter fullständig nedbrytning har angetts vara 150 g/l. Ligninets andel här skulle vara ca 80 %.

Av tabell N:r 3 framgår att avlutens BS₅ starkt minskar om sockerarterna avlägsnas. I praktiken förverkligas detta vid spritfabrikationen då hexoserna förjäses till etanol, men man kan gå ännu ett steg längre och använda dranken för fabrikation av foderjäst, varvid pentoserna och ättiksyran förbrukas. Dessa förhållanden belyses av de analysvärden på sulfiteavlut och drank som sammanställts i tabell N:r 4.⁵

Tabell N:r 4

Biokemisk syreförbrukning hos sulfiteavlut och drank efter sprit- och foderjästfabrikation

	Sulfiteavlut	Drank efter spritfabrikation	Drank efter foderjästfabrikation
Torrhalt, %	10.18	8.30	6.76
socker, g/lit	22.8	7.0	1.2
BS ₅ , mg/l	33 450	16 900	2 500
BS ₅ , g/100 g org. substans	40.3	25.9	4.5

Vad slutligen den biokemiska syreförbrukningen hos olika slag av blekeriavfallsvatten beträffar, så har vid nyligen utförda undersökningar i en finsk fabrik konstaterats, att BS₅ var av storleksordningen 1 000 mg/l hos avfallsvattnet efter alkali- raffineringen, men ca 100 mg/l eller lägre hos de övriga avfallsvattnen från blekeriet.

Då den totala mängden starkare förorenade avfallsvatten från en sulfitefabrik kan uppgå till tiotusentals m³ per dygn, inses på basen av här meddelade uppgifter att detta betyder en stark belastning av det vattendrag i vilket dessa avfallsvatten utledas. Ligger fabriken vid havet eller vid ett större vattendrag med strömmande vatten, är dock knappast några risker för handen att syrebristen i vattnet i fabriken omgivningarna skall bli så stor att anaeroba förhållanden med åtföljande fiskdöd, svavelvätebildning m.m. uppkommer. Däremot är förhållandena givetvis andra om vattendraget är litet och dess strömningsförhållanden dåliga. Sulfiteavlutens direkta giftverkan på fiskar är tämligen begränsad, men icke sällan kan dock fiskskador uppkomma genom den sura reaktion som avluten ger vattnet och som ytterligare kan förstärkas av saltsura avfallsvatten från blekeriet. Vattenföroreningen förorsakas dock till helt övervägande del av de väldiga mängder organisk substans som utlöses av koklutarna, i någon mån också av vissa blekerivätskor. Såsom uppgifterna i tabell N:r 3 visar, svarar huvudsakligen avlutens halt av sockerarter och organiska syror för den starka syre-

täringen under de första dygnen. Dessa ämnen befördrar även svamptillväxten i förorenat vatten. En av de svåraste olägenheterna i ett av sulfittavlut förorenat vattendrag är den svavelvätebildning som kan förekomma isynnerhet under den varma årstiden. Denna gas kan nämligen bildas på biologisk väg ur sulfittavlut under anaeroba förhållanden, och då uppstår bl.a. massdöd av fisk. Beträffande syretäring i vatten förorsakad av sulfittavlut och drank bör observeras att dennas hastighet starkt minskas vid låga temperaturer. Vallin,⁶ som utfört försök med dessa ämnen utspädda med Mälarsvatten i förhållandet 1 : 1 000, fann att syret nästan totalt försvunnit efter 2—3 dagar vid en temperatur av 23°C. Om temperaturen hos vattnet var 8°C fanns efter 11 dagar ännu ca 1 mg/l kvar, men vid 1°C var syretäringen knappast märkbar. Vallin finner det därför anmärkningsvärt, att man vintertid vid temperaturer om 2—3°C kan iakttaga icke blott total syrebrist utan även hög svavelvätehalt i på detta sätt förorenat vatten. Detta förhållande har förklarats så, att sulfatreducerande bakterier kan vara aktiva också vid temperaturer under 10°C.

En annan viktig omständighet som bör påpekas i detta sammanhang är, att den biologiska sönderdelningen av sulfittavlut och drank i hög grad påskyndas om vattnet tillföres för mikroorganismerna lämpliga närsalter. Av denna orsak är det synnerligen ofördelaktigt ur vattenföroreningssynpunkt, om vatten som är förorenat på detta sätt ytterligare får ett tillskott av kloakvatten från närliggande bosättning. På detta sätt tillföres nämligen närsalter som kan aktivera mikroorganismernas verksamhet i en grad som kan få katastrofala följder i vattendraget. Ur en annan synpunkt sett är det dock givetvis en fördel att den i vattnet lösta organiska substansen sönderdelas snabbt.

Innan vi går till att redogöra för de möjligheter en sulfittcellulosafabrik har att motverka vattenföroreningen genom åtgärder som minskar avfallsvattenutsläppet eller genom direkta behandlingsmetoder för avfallsvattnen, skall vi ännu i detta sammanhang något beröra kontrollen av avfallsvattnen ur vattenföroreningssynpunkt samt möjligheterna för att uppgöra en s.k. syrebilans för ett förorenat vattendrag.

Den totala avfallsvattenbelastningen från en sulfittcellulosafabrik kan beräknas om man känner mängderna av de olika avfallsvatten som utsläppes och dessa vattens BS-värden. Både avfallsvattenmängder och BS-värden kan givetvis variera inom samma fabrik beroende på variationer i tillverkningsprogrammet, varför rätt vidlyftiga undersökningar erfordras som bas för en kalkyl av denna art. Den bästa överskådligheten erhålles om BS-värdena omräknas på produktionsbas, dvs. per ton producerad cellulosa. Om dessa värden uppdelats på olika komponenter, t.ex. drank, starka tvättavlutur, utspädda tvättavlutur och

blekerivatten, är det heller ingen omöjlighet att på basen av förändringar i produktionen korrigera BS-värdena för ton producerad cellulosa.

Beräkningen av syrebilansen i ett förorenat vattendrag är en mycket mera komplicerad uppgift än fastställandet av den totala avfallsvattenbelastning som en fabrik kan förorsaka. Orsaken härtill är den varierande självreningsförmågan i olika vattendrag, vilken är beroende av många olika faktorer och som omöjliggör en allmängiltig lösning av detta problem. Åtskilliga försök har gjorts att utarbeta matematiska metoder för bestämning av syrebilansen i ett vattendrag, och en utmärkt översikt över dessa metoder har nyligen givits av F. v. Ammon.⁷) Undersökningar av detta slag har i Sverige utförts av Rennerfelt. Föregångsmännen på detta område har varit amerikanerna Streeter och Phelps, vilka vid sina undersökningar kom till slutsatsen, att nedbrytningshastigheten i ett förorenat vatten i varje ögonblick är proportionell mot mängden nedbrytbar substans och att förloppet kan uttryckas i form av en enkel exponential-ekvation. Det är icke möjligt att i detta sammanhang närmare gå in på dessa matematiska kalkyler, men som ett exempel återges i tabell N:r 5 en ekvation ur Rennerfelts publikation med hjälp av vilken syreunderskottet i ett vattendrag för en viss tidpunkt efter avlutsutsläppet kan beräknas.

Tabell N:r 5

Beräkning av syreunderskott i ett vattendrag

$$D_t = \frac{k_1 \cdot L}{k_2 - k_1} (10^{-k_1} \cdot t - 10^{-k_2} \cdot t) + D_a \cdot 10^{-k_2} \cdot t$$

- D_t = syreunderskott vid tiden t
- k_1 = hastighetskonstanten för den biokemiska nedbrytningen
- k_2 = hastighetskonstanten för återluftningen från atmosfären
- L = total biokemisk syreförbrukning vid tiden $t = 0$
- t = tid (i dagar)
- D_a = syreunderskott vid tiden $t = 0$ (utsläppningspunkten)

Hastighetskonstanten k_1 kan beräknas ur de BS-kurvor som erhållits vid laboratorieförsök. Värdet för återluftningskonstanten k_2 bör bestämmas i det vattendrag för vilket beräkningen skall utföras. De faktorer som speciellt inverkar på värdet av k_2 är temperatur och strömningshastighet hos vattnet. L beräknas med kännedom om avloppsvattnets totala biokemiska syreförbrukning, utspädningsgraden i vattendraget samt recipientvattnets BS före avloppsvattenutsläppet. Om en beräkning av maximalt tillåten belastning skall göras, bör denna baseras på den lägsta vattenföring som kan inträffa.

Värdet på syredeficit i utsläppningspunkten (D_a) bestämmas med Winkler-analys eller på polarografisk väg.

Genom insättning av konstanterna k_1 , k_2 , L och D_a i ekvationen i tab. N:r 6 kan alltså syre nedgången i recipienten efter olika tider beräknas. Omvänt kan också det värde på L beräknas som ger ett visst minsta tillåtet värde på halten löst syre. Rennerfelt har också i sitt redan citerade föredrag vid Limnologkongressen i Helsingfors 1956 gett ett par praktiska exempel på användningen av dessa matematiska metoder.

Det första exemplet gällde en sulfittfabrik som vissa tider på året måste magasinera sin sulfittavlut i bassänger för att inte skada vattendraget. Produktionen som var 57 ton 90 %ig massa per dygn motsvarade ett totalt BS av 27 ton/dygn eller 0.312 kg/sek. För detta fall beräknades att hela mängden sulfittavlut kunde avledas till vattendraget om flodens vattenföring översteg 23 m³/sek, men om detta värde underskreds måste luten helt eller delvis ledas till bassängerna.

Det andra exemplet utgjorde en beräkning av den maximala produktion som kan tillåtas vid en sulfatfabrik utan att vattendraget skadas. En analys av alla avloppsvatten från fabriken visade att den totala BS-mängden uppgick till 8.6 kg per ton 90 %ig massa, vilket är en helt annan storleksordning än i föregående fall. Beräkningarna utvisade, att en produktion av 135 till 150 t per dygn kunde tillåtas om man ville undvika menliga följder för vattendraget.

Trots att dessa matematiska metoder är approximativa är de dock av stort värde såsom den enda möjligheten att förutsäga effekten av ett avloppsvattenutsläpp i en recipient. Här måste ytterligare påpekas, att metoderna kan tillämpas endast på förhållandena i floder, varför vattenföroreningen i sjöar icke kan kalkyleras på detta sätt, såvida dessa icke av någon orsak kan betraktas som floder.

En god orienterande artikel om dessa frågor har nyligen publicerats av Velz i Pulp and Paper Magazine of Canada.⁹ Rubriken lyder i översättning: Prognoser beträffande förhållandena i vattendrag för minskning av förorening och placering av nya fabriker.

I detta sammanhang måste slutligen framhållas, att en limnologisk undersökning av ett av avfallsvatten från sulfittfabriker förorenat vattendrag ger synnerligen värdefulla uppgifter om tillståndet i detta och om föroreningens utbredning. Undersökningar av detta slag kan knappast undvaras om man vill erhålla en klar uppfattning om ifrågavarande förorening. Sådana har hos oss med framgång utförts av professor Järnefelt och hans elever.

III. Medel att motverka sulfittfabrikavfallsvattnets vattenförorenande verkan

Under årens lopp har en intensiv forskning bedrivits för att utvärdera möjligheterna för att utnyttja sulfittavluten på olika sätt, och drivfjädern därtill har ofta givetvis varit en önskan att samtidigt erhålla en lösning på vattenföroreningsproblemen.

Om inte tillräckliga mängder friskvatten för utspädning av avfallsvattnet från en sulfittcellulosafabrik står till buds i fabriken närhet, bör antingen avfallsvattenmängden radikalt minskas eller också bör dessa avfallsvatten i görligaste mån innan de utledes befrias från de ämnen som starkast belastar recipienten. Samtliga acceptabla lösningar av sulfittfabrikernas vattenföroreningsproblem vilar på dessa två grundprinciper, och vi skall nu se huru de genomförts i praktiken. I tabell N:r 6 återges en sammanställning av olika metoder för att motverka vattenförorening, varvid för överskådlighetens skull också mindre tillfredsställande metoder har medtagits.

Tabell N:r 6

Åtgärder som kan motverka sulfittavlutens vattenföroreningsverkan

1. Utspädning med syrehaltigt friskvatten.
2. Lagunering.
3. Jordbehandling.
4. Kemisk behandling för framställning av ligninderivat m. m.
5. Biologisk behandling för framställning av etanol, foderjäst m. m.
6. Biologisk rening utan framställning av avsättningsbara produkter.
7. Indunstning och förbränning.
8. Ändring av kokmetoden.
9. Våtförbränning.
10. Pyrolys.

Vi skall nu något närmare granska de olika punkterna i tabell N:r 6.

1. Den enklaste metoden för att neutralisera avlutens skadliga verkningar, utspädning med tillräckliga mängder syrehaltigt friskvatten, lämpar sig blott för fabriker belägna vid havskusten eller vid stora vattendrag med livlig cirkulation. Man bör även taga i beaktande, att den med åren ökade produktionen hos fabriker också medfört en ökning av avfallsvattenmängden, varför mindre vattendrag som tidigare kunnat »svälja» den tillförda avfallsvattenmängden småningom blivit överbelastade.

2. För fabriker belägna vid vattendrag med svag vattenföring kan en lagunering, dvs. en magasinering av avlutens i bassänger, vara till nytta under lågvattenperioder. På detta sätt kan avlutsutsläppet regleras i förhållande till tillgänglig frisk-

vattenmängd. Emedan de biologiska processerna i vattnet vintertid försiggår synnerligen långsamt jämfört med sommarförhållandena, är det också ur vattenskyddssynpunkt till fördel att magasinera avluten under den varma årstiden och utleda den i vattendraget först sedan temperaturen i vattnet nedgått till några grader över nollpunkten. Detta förfarande tillämpas vid en av våra större sulfitfabriker.

3. Sulfitavlut användes som känt också hos oss som dammbindningsmedel på vägar, men den för detta ändamål använda kvantiteten (under år 1954 ca 120 000 m³) är så liten att den icke är av betydelse för vattenskyddet. I detta sammanhang kan nämnas att i Sverige f.n. utföres försök, baserade på att vägkroppen injiceras med sulfitavlut, för att finna en metod att förebygga frostsador i vägar.

Försök har även utförts att använda sulfitlut som jordförbättringsmedel. I Sverige har på detta sätt en betydande förbättring av skörden uppnåtts på vissa lätta kalkrika men mangfattiga jordar i Skåne, och samtidigt har sulfitavluten ökat jordens vattenbindande förmåga.

4. Utnyttjandet av den stora ligninmängden i sulfitavluten har varit föremål för mycken forskning. Så kan man t.ex. framställa vanillin ur avlutens lignosulfonsyror, men hela världsbehovet av detta ämne levereras f.n. lätt av två amerikanska fabriker. Man har även försökt utvinna garvämnen ur lignosulfonsyror, men försöken har hittills icke krönts med någon större framgång. Genom högtryckshydrering har man ur ligninet kunnat framställa lösningsmedel av typen cyclohexanol eller fenoler.

T.v. har dock utnyttjandet av sulfitavluten på kemisk väg lika liten betydelse för vattenskyddet som dess användning för jordbehandling.

5. Helt annorlunda förhåller det sig med de biologiska metoder som använts i syfte att utvinna värdefulla produkter ur sulfitavluten och samtidigt reducera dess biokemiska syreförbrukning. Genom att avlutens halt av sockerarter och i vissa fall även organiska syror utnyttjas på detta sätt, kan man erhålla en mycket betydande reduktion av sulfitavlutens BS₅, såsom redan tidigare visats i tabell Nr 4, varför dessa metoder har stor betydelse för vattenskyddet. Det vanligaste av dessa jäsningsförfaranden är framställningen av sulfitsprit, vilken även allmänt praktiseras hos oss. Ytterligare kan nämnas syntes av äggvita med *Torula utilis*, syntes av fett, mjölksyrejäsnning samt butanol-, aceton- och butanol-isopropanol-jäsnning.

Tyvänn begränsar avsättningssvårigheter användningen av dessa biologiska metoder, varför de sistnämnda icke erhållit den betydelse för vattenskyddet som deras utnyttjande skulle ge möjlighet till.

6. Biologiska behandlingsförfaranden utan framställning av avsättningsbara produkter betraktas allmänt som orealistiska.¹⁰ Trots detta tillämpas i dag biologiska förfaranden i fullstor skala för behandling av avloppsvatten från pappers- och cellulosa-fabriker, och mycket tyder också på en ökad användning av denna teknik. Tidigare har mycket ogynnsamma resultat med behandling av sulfitavlut i anläggningar baserade på aktiverat slammetoden erhållits. Ett nytt sätt att angripa problemet rapporterades 1956 från Oregon State College, U.S.A. Sulfitavlutar har efter avdrivning av SO₂ behandlats utan utspädning vid ett BS av ca 40 000 mg/l. Optimala BS-belastningen för en sådan lut var 42 kg/m³ och 24 timmar, varvid nåddes en BS-reduktion av 84 %, således ett mycket gott resultat. Metoden är dock i detta fall ännu ej fullt tillfredsställande, emedan ofta förgiftning av bakteriekulturerna inträffat.

Hindret för en mera allmän tillämpning av biologiska reningsmetoder för avloppsvatten från cellulosaindustrin är givetvis väsentligen av ekonomisk art. De höga anläggningskostnaderna och de åtminstone hittills meddelade höga driftskostnaderna utgör sålunda ett hinder för ett allmänt utnyttjande av denna teknik.

7. Den mest betydelsefulla utvecklingen under senare år vid utnyttjandet av sulfitavluten gäller indunstning och förbränning av densamma, vilka förts till en hög teknisk fulländning. Torrsubstanshalten i avluten direkt från kokaren är i allmänhet 12—16 %, och i dranken från en sulfitspritfabrik är motsvarande siffror 8—12 %. Problemet är här att uttvätta luten så fullständigt som möjligt från massan i kokaren utan att den blir för mycket utspädd. Enligt uppgift¹¹ kan genom mycket effektiva operationer, vilkas genomförande dock innebär en rätt stor kapitalinvestering, ända till över 90 % av avlutens torrsubstans uttvättas utan att koncentrationen sänkes till mera än 85 % av avlutens originalkoncentration. Indunstning och förbränning av alltför utspädda avfallsvatten är av ekonomiska orsaker icke genomförbara, varför utspädda tvättvatten, avfallsvatten från blekerier och dyl. också efter det indunstning och förbränning tagits i bruk fortfarande måste avledas till vattendragen. Investeringskostnaderna i samband med införande av indunstning och förbränning av sulfitavlut är mycket höga och belöper sig f.n. för en medelstor fabrik till ca 150 miljoner mark enbart för indunstningsanläggningen. I en anläggning av denna storleksanordning kan 10 ton vatten per timme avdunsta. Dessutom är det i många fall nödvändigt att installera nya ångpannor och också i andra avseenden modernisera fabriken för att så stor lututvinning som möjligt skall erhållas. Den här nämnda siffran för indunstningsduglig lut, över 90 % av totala torrsubstanshalten, måste nämligen betraktas som ett toppvärde,

och i en äldre fabrik kan man icke utan dyrbara nyanskaffningar för 100-tals miljoner mark uppnå detta värde. Det är därför icke ovanligt att man i dylika fall efter införandet av indunstning och förbränning uppnår blott en ca 50 %:ig reduktion av totala BOD-belastningen hos avfallsvattnen, vilket bl.a. konstaterats i Sverige¹². Vid en svensk fabrik hade spritfabriken stängts samtidigt som en modern lutindunstningsanläggning togs i bruk.⁶) Trots indunstningen har vattenföroreningen där tilltagit, varför en kombination av spritfabrikation, indunstning och förbränning varit önskvärd. Denna kombination tillämpas också vid de flesta sulfittfabriker i Sverige, där det f.n. finnes ett 20-tal moderna anläggningar av detta slag. I Finland har 4 sulfittfabriker indunstning och förbränning av avluten och flera andra har beställt anläggningar för dylika.

8. En ändring av kokmetoden kan leda till att avloppsvattenproblemet för en sulfittfabrik förenklas. I U.S.A. har några fabriker övergått till kokning med ammoniumbisulfid, vilket möjliggör en återvinning av basen och en relativt enkelt utförbar indunstning och förbränning av avluten. Ett par fabriker därstädes använder magnesium som bas, vilken också återvinnes. Vid Stora Kopparbergs A.B:s fabriker i Sverige och hos Rauma-Repola O.Y. i Raumo användes natrium som bas. I likhet med vad som sker vid sulfatcellulosaprocessen indunstas och förbrännes avluten och återvinnes natrium, varför föroreningsfrågan i dessa fall icke bereder bekymmer.

Den nya metoden för framställning av sulfittmassa ur tall genom tvåstegskok medför förbättrade vattendragsförhållanden, emedan också här natriumbasen, av ekonomiska skäl, bör återvinnas, vilket innebär förbränning av löst syreförbrukande material. I Sverige har en fabrik redan använt denna metod i helt teknisk skala under ett par års tid och flera andra fabriker har visat sitt intresse för detta kokningsförfarande.

9. På senaste tid har en annan teknik för utnyttjande av sulfittavlutens värmevärde, nämligen den s.k. våtförbränningen, väckt förnyat intresse. Denna metod, som var känd redan för fyrtio år sedan, har under de senaste åren snabbt förbättrats genom svensken Cederquist^{13,14}) och amerikanen Zimmermann.¹⁵) Förfarandet, som i halvt teknisk skala gett lovande resultat, kan användas för vattenlösningar och suspensioner innehållande ned till 2—3 % organiskt material. Försöken har utvisat, att det går att genomföra en kontinuerlig våtförbränning av sulfittavlut under samtidigt utnyttjande av den utvecklade värmemängden för regenerering av varmvatten, lågtrycksånga och kraft. Förbränningen sker under 190—230°C temperatur och högt tryck och som oxidationsmedel användes antingen luft eller syrgas. Slutprodukterna är koldioxid och vatten. För normala sulfittfabriker synes våtförbränningen ha betydande fördelar om

värmeekonomin tages i beaktande, men metodens svaghet ligger i kraftregeneringen. En stor sulfittcellulosafabrik i Norge har nyligen börjat bygga en våtförbränningsanläggning baserad på Zimmermannprocessen. Den största fördelen med våtförbränningen är, att avluten icke behöver indunstas före förbränningen och att t.o.m. tämligen utspädda tvättvatten direkt kan behandlas på detta sätt.

10. Nyligen har från Pulp and Paper Research Institute of Canada rapporterats om framgångsrika försök att i halvt teknisk skala behandla sulfittavlut enligt s.k. atomiserad suspensions-teknik.¹⁶) Avlutar med torrhalter från 10—50 % atomiserats vid inledningen i toppen av ett torn vars väggar har en temperatur av 500—600°C, varvid uppstår en finfördelad suspension av små droppar dispergerade i den ånga som alstras vid deras egen avdunstning. På grund av den stora avdunstningsytan och frånvaron av motståndet hos en gasfilm, passerar denna suspension mycket hastigt en serie fysikaliska operationer, såsom indunstning och torkning, samt kemiska reaktioner, utan att beläggningar uppstår på tornväggarna. Den erforderliga reaktions-tiden var under försöksbetingelserna blott några sekunder, och pyrolysoverdelarna bestod av en fast fas, i form av ett finfördelat kolkhaltigt material med högt värmevärde och av en gasblandning innehållande ånga, koldioxid, svaveldioxid, svavelväte och brännbara gaser såsom kolmonoxid, väte, metan m.m. Från gasfasen kan approximativt 60—70 % av sulfittavlutens ursprungliga svavelhalt tillvaratagas, och om så önskas kan processen beträffande bränsleåtgången göras självförsörjande. Ur kondensatet kan vatten för återanvändning i fabriken erhållas. Författarna anser att ett införande av denna teknik kommer att minska vattenföroreningen i betydande grad.

Vid en granskning av vad som framförts beträffande punkterna 1—10 finner man, att den mest effektiva metoden f.n. för att minska avlutens förorenande inverkan är indunstning och förbränning av avluten. Ur vattenskyddssynpunkt är dock detta förfarande icke alltid, såsom redan nämnts, så effektivt som man skulle förmoda, särskilt om det är fråga om äldre fabriker med blekerier. Ur kemisk synpunkt sett är givetvis avlutens förbränning att beklaga med tanke på de tvärdefulla råmaterial som på detta sätt går till spillo, men så länge ligninets gåta är olöst kan ingenting göras däråt. Av andra behandlingsmetoder baserade på en minskning av avfallsvattenutsläppet intresserar våtförbränningen och pyrolysoverdelarna, och det är omöjligt att speciellt det förstnämnda i en framtid kommer att vinna i betydelse. Också de biologiska metoderna för utvinnande av värdefulla produkter ur avluten är ur vattenskyddssynpunkt värdefulla, det är blott att beklaga att deras mindre goda lönsamhet ställt hinder för en mera allmän an-

vändning av dem. Rening av sulfitavluten på biologisk väg ställer sig sannolikt alltför dyrbar för oss. Däremot kunde man tänka sig att, såsom i Sverige planerats, kombinera industning och förbränning av avluten med biologisk rening av avfallsvattnet efter alkaliraffineringen i blekeriet och kondensaten från industningsanläggningen. Såsom redan tidigare nämnts har förutnämnda avfallsvatten en rätt hög biokemisk syreförbrukning men är alltför utspätt för industningen, varför en lösning av reningsproblemet på biologisk väg här är den enda möjliga.

Slutord

Det är att hoppas, att den koncentrerade framställningen i det föregående lyckats ge en uppfattning om sulfitcellulosafabrikeras vattenföroreningsproblem och deras lösningsmöjligheter. Speciellt har avsikten varit att visa, hur man med tillhjälp av det i den moderna analytiska vattenföroreningskemin utvecklade BS-begreppet har goda möjligheter att hålla den av en fabrik producerade avfallsvattenbelastningen under kontroll, och huru man dessutom genom vattendragsanalyser numera också kan uppgöra prognoser för resp. vattendrags föroreningsförhållanden under olika avfallsvattenbelastningar. Det är icke nu någon omöjlighet att på förhand genom analys av ett vattendrag avgöra dess lämplighet för en planerad ny industri eller för utvidgning av en gammal sådan. Slutligen har ett försök gjorts att ge en översikt av de möjligheter som står till buds för att motverka vattenföroreningar från sulfitcellulosafabriker, och det är att hoppas att denna översikt ger en uppfattning om att utsikterna för en lösning av dessa problem numera är goda, men att de i framtiden genom den intensiva forskning som bedrivs på området troligtvis blir ännu bättre. Dessutom bör inskräpas, att någon allmängiltig patentlösning av sulfitfabrikeras vattenföroreningsproblem icke existerar, utan hur detta problem löses blir från fall till fall beroende av resp. fabrikers läge, vattenförhållanden och produktionsprogram, varjämte rådande ekonomiska konjunkturers betydelse givetvis icke, på grund av de ofta mycket stora ekonomiska investeringar en lösning av vattenföroreningsproblemet förutsätter, får förbises.

Som avslutning ännu några ord om den finska sulfitcellulosaindustrin. År 1956 producerade dess 20 fabriker sammanlagt 993 869 ton lufttorrt sulfitcellulosa, vilket innebär att ca 1 000 000 ton träsubstans gick i lösning i sulfitavluten och att därav ca 200 000 ton bestod av sockerarter. Om allt detta avfall belastade våra vattendrag, skulle situationen förvisso te sig mörk, och det är också på basen av dessa siffror som man, vilket redan inledningsvis nämnts, beräknat att denna industris förorenings-

verkan skulle motsvara en befolkning om 7.5 miljoner. Nu bör man emellertid taga i beaktande, att 7 av de 20 sulfitfabrikerna är belägna vid havskusten, varför några allvarigare vattenföroreningsproblem här icke föreligger. Dessa fabrikers produktion var år 1956 ca 36 % av totalproduktionen. Av de återstående fabrikererna har numera 3 industnings- och förbränningsanläggningar för avluten, och dessa fabriker svarade år 1956 för ca 21 % av den totala sulfitcellulosaproduktionen. Resten av produktionen, ca 43 %, är fördelad på 10 fabriker, av vilka flere är belägna vid stora vattenrika vattendrag, där svårare förorening t.v. icke uppträtt. Vår sulfitcellulosaindustri som helhet betraktad är därför icke en så stor vattenförorenare som man av avfallsvattnens mängd och art kunde förmoda. Emedan ytterligare några fabriker nu beställt industrianläggningar och då det dessutom, såsom här visats, även finnes andra medel att minska vattenföroreningsrisken, har man all anledning att antaga att denna industris vattenföroreningsproblem också hos oss går mot en positiv lösning.

Summary

In this paper, there is given an introductory review of the composition of sulphite waste liquor, and of the quantities of different waste waters of the sulphite pulp industry. The influence of different components of waste liquor upon stream pollution is illustrated by means of their biochemical oxygen demand, the values of which can also be employed in calculating the total, waste water load of a sulphite pulp mill. Mathematical means are also employed to show how calculation can be made of the highest tolerated waste water drainage under various conditions, and what is termed the «oxygen balance» of streams. Further, a 10-point survey is given of the means at present available for the prevention of stream pollution caused by waste waters from the sulphite pulp industry. Attention in this respect is drawn, in particular, to biological methods of treatment, as well as to the evaporation and combustion of the waste liquor. Finally, a survey is given of the Finnish sulphite pulp industry from the viewpoint of stream pollution, and proof is given that this industry does not pollute water to as great an extent as could be presumed on the basis of the quality and quantity of the waste waters, and that in our country as well, the problem of stream pollution in this industry is approaching a positive solution.

Litteratur

1. *Inkeep, G. C., Wiley, A. J., Holderby, J. M., Hughes, L. P.*: Food yeast from sulfite liquor. *Ind. Eng. Chem.* 43, (1951) Nr. 8 s. 1703.
2. *Makkonen, O. R. P.*: Paper and pulp-mill wastes. A problem of the Northern countries with special reference to Finland. World health organization. Fifth european seminar for sanitary engineers. Helsinki, 23—26 July 1956, p. 5—6, 8—9.
3. Svenska Kommunaltekniska Föreningen: Anvisningar för bakteriologiska och fysikalisk-kemiska vattenundersökningar. Stockholm 1953 VIII. F:1.
4. *Tyler, Richard, G. and Gunter, Shirley*: Biochemical oxygen demand of sulfite waste liquor. *Sewage Works Journal* 20 (1948) Nr. 4 s. 709.
5. *Meinck, Fritz*: Untersuchungen über den biochemischen Sauerstoffbedarf der Sulfitablauge und Sulfiteschlempe von Zellstofffabriken. *Das Papier* 9 (1955) Nr. 13 14 s. 327.
6. *Vallin, S.*: Einfluss der Abwässer der Holzindustrie auf den Vorfluter. Eine Übersicht schwedischer Verhältnisse. International Association of Theoretical and Applied Limnology. Proceedings, Vol. XIII, Congress in Finland 1956, s. 463. Stuttgart 1958, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
7. *Ammon, F.* 1954: Die matematische Erfassung der natürlichen Selbstreinigung und der Abwasserbelastung in Fließgewässern. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie. Band 2. München. Oldenburg.
8. *Rennerfelt, Jan*: BOD of Pulp Mill Wastes, its Determination and Importance. International Association of Theoretical and Applied Limnology. Proceedings, Vol. XIII, Congress in Finland 1956, s. 481. Stuttgart 1958, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
9. *Velz, C. J.*: Forecasts of stream conditions for pollution abatement and new mill location. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 1956, 57, N:o 5, s. 121—3.
10. *Pehrson, Stig O.*: Biologiska metoder för rening av avloppsvatten från pappers- och cellulosafabriker. Skogsindustriernas Vattenlaboratorium, Meddelande N:o 15. Kollokvium i vattenskyddsfrågor den 29.11.1956, s. 10.
11. *Pehrson, Stig O.*: Stream Improvement by Better Technics in the Pulp and Paper Industry. International Association of Theoretical and Applied Limnology. Proceedings, Vol. XIII, Congress in Finland 1956, s. 455. Stuttgart 1958, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
12. *Salomonson, F. A.*: Sulfitlutens inverkan på vattensystemet vid Kyrkebyns Bruk, *Svensk Papperstidn.* 58 (1955), Nr 18, s. 674.
13. *Cederquist, K. N.*: Våtförbränning. *Svensk Papperstidn.* 58 (1955), Nr 5, s. 154.
14. *Brunes, B., Järnberg, T., Jönsson, S.-E.*: Vad kan det bli av våtförbränning? *Svensk Papperstidn.* 58 (1955) s. 332.
15. *O'Donoghue, R.*: Neutral sulphite semi-chemical recovery systems. *Tappi* 38 (1955) Nr 6, s. 162.
16. *Rabinovitch, W., Luner, P., James, R. H. W., Ganvin, W. H.*: Chemical recovery from sulphite waste liquor by pyrolysis. Part III. The atomized suspension technique. *Pulp. Paper Mag. Canada* 57, 1956, Nr 13, 123.

Thermodynamic Changes Associated with the Formation of Metal Complexes in Solution

Eino Usitalo

*Department of Chemistry, Finland Institute of Technology,
Helsinki, Finland.*

In recent years the study of metal complexes has been very active. This has been due on one hand to the expanding industrial utilization of these compounds which often requires accurate quantitative information about their properties and on the other to the fact that considerable information on the nature of chemical bonds and compounds has accumulated through studies of such complexes. In some of these studies attention has been directed to the changes in the thermodynamic functions associated with metal complex formation. The aim of the present paper is to compare the effects of various factors on the thermodynamic functions in the formation of various types of complexes in order to find relationships that would permit general conclusions about the extent of complex formation and the influence of temperature on the properties of the complex compounds.

In accordance with the equation

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -2.303 \log K$$

(K = equilibrium constant, concentrations in moles per liter) entropy and enthalpy changes determine the equilibrium of a complex formation reaction (charges omitted)



in such a way that the degree of complex formation is greater and the complex formed more stable the larger the decrease in the free energy (ΔG°), i. e. the larger the decrease in enthalpy (ΔH°) or the larger the increase in entropy (ΔS°).

Entropy Changes in Metal Complex Formation

In a complex formation reaction the number of reacting particles decreases, but if the reactants are more strongly hydrated than the complex in aqueous solution water molecules will be

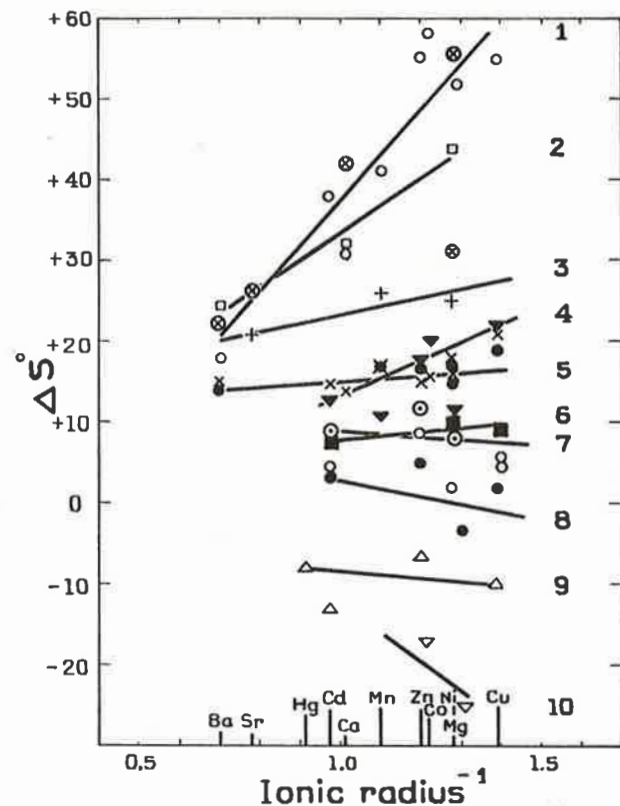


Fig. 1. The entropy changes in the formation of metal complexes as a function of the radius of the metal ion at 25°C.

Reaction	Ligand	Ref.
1. $M^{2+} + L^{4-}$	○ Ethylenediaminetetraacetic acid	2
$M^{2+} + L^{4-}$	⊕ " "	3,4
2. $M^{2+} + L^{3-}$	□ Nitritotriacetic acid	5,6
3. $M^{2+} + L^{2-}$	+ Methylaminediacetic acid	7
4. $M^{2+} + L^{1-}$	▼ Acetylacetone	13
5. $M^{2+} + L^{2-}$	● 7-Phenylazo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid	1
	× 7-(4-Nitrophenylazo)-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid	1
6. $M^{2+} + L$	■ Ethylenediamine	8
$M^{2+} + L$	○ " "	10
7. $M^{2+} + L$	○ Trans-1,2-cyclohexanediamine	10
8. $M^{2+} + L$	● Triethylenediamine	8,9
9. $M^{2+} + 4L$	△ Ammonia	11
10. $M^{2+} + 6L$	▽ " "	12

liberated when the reaction takes place. Especially ions are strongly hydrated in aqueous solution and hence when two ions of opposite charge combine to form a complex, so many water molecules may be liberated that the number of particles and hence the entropy of the system will increase. On the other hand, the increase in entropy will be much smaller, if any increase at all occurs, in cases where the complex formation involves the addition of neutral molecules to a metal ion with the expulsion of a part of the water molecules bound to the latter. Entropy changes of the type referred to have been observed in many studies. For example, in an investigation of the ionization of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid and several of its derivatives¹ it was established that an appreciably greater entropy change occurs when a proton becomes attached to the negatively charged phenolic oxygen atom than when it becomes attached to the uncharged ring nitrogen atom.

In the same investigation it was observed that when different substituents are introduced into the molecule the entropy change associated with the addition of a proton to the nitrogen atom becomes greater, whereas the entropy change associated with the addition to the oxygen atom becomes smaller when the acid strength increases. In order to determine whether this is a general phenomenon in the formation of metal complexes, the results of the most extensive studies of the thermodynamics of metal complex formation have been collected and are presented graphically in Fig. 1 by plotting the entropy change as a function of the inverse of the radius of the metal ion. The stability of the complex increases in all series from the left to the right, i.e. in the sequence Ba, Mg, Cu. The entropy changes are seen to be greater in those cases where the metal ion has become coordinated with several oxygen atoms of the same ligand⁽¹⁻⁴⁾. The entropy change decreases when the number of donor oxygen atoms decreases or when these are replaced by nitrogen donor atoms⁽⁵⁻¹⁰⁾. In all cases where oxygen atoms function as donors the entropy change promotes complex formation. When only nitrogen atoms act as donors, the entropy change is very small, and in some cases it even opposes complex formation.

The entropy change increases with increasing stability in all complex-forming reactions when the donors are oxygen atoms. When nitrogen atoms are the donors the entropy change is slight as mentioned, and the variation with the stability of complexes is opposite to that in the case of oxygen donors.

It may be expected that when the cation remains the same but the anion is varied, the entropy change will decrease as the entropy of the anion bound in the complex increases, and likewise the entropy change in reactions where several cations react with the same anion will decrease as the entropy of the metal ion increases.

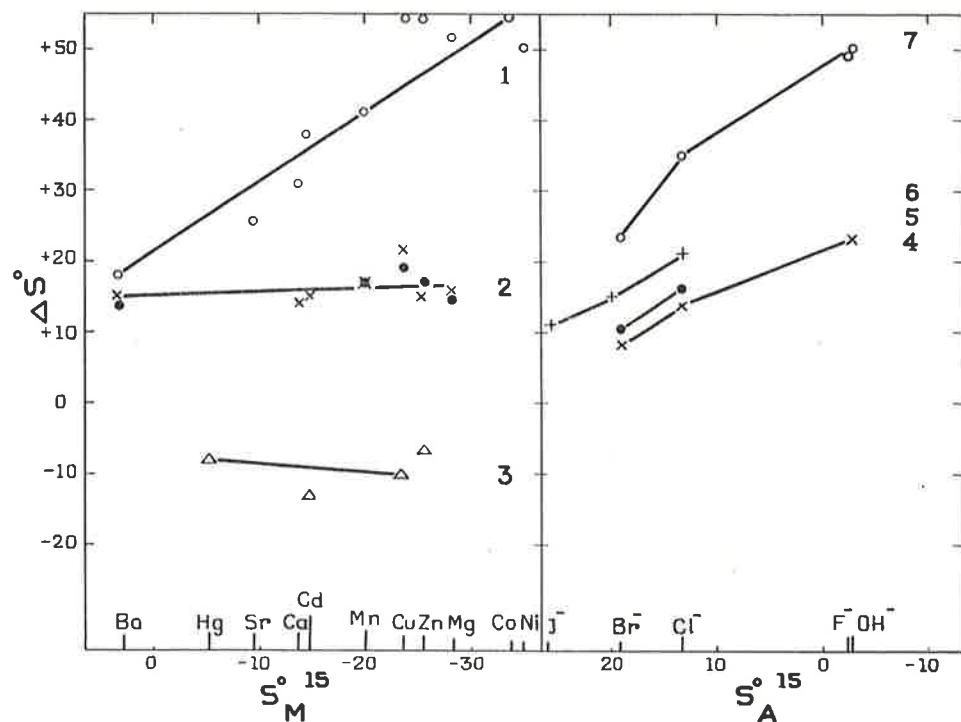


Fig. 2. Relation between the entropy changes in the formation of metal complexes and the entropies of the ions at 25°C.

Reaction	Ligand	Ref.
1. $M^2 + L^4-$	○ Ethylenediaminetetraacetic acid	2-4
2. $M^2 + L^2-$	● 7-Phenylazo-8-hydroxyquinoline-	
$M^2 + L^2-$	× 7-(4-Nitro-5-sulphonic acid phenylazo)-Ammonia	1
3. $M^2 + 4L$	△ Ammonia	11
4. $Sn^2 + L^1-$	△	17
5. $Hg^2 + 2L^1-$	●	18
6. $Co(NH_3)_3 + L^1-$	+	19
7. $Fe^3 + L^1-$	○	20

This is shown to be the case by most of the data presented in Fig. 2. In reactions involving ligands containing only nitrogen atoms as donors the entropy changes are small and their variation in some cases very irregular.

Also other relationships than that between the entropy change and the radius of the metal ion which was referred to above have been presented. For instance, correlations between the entropy

change and $1/r^2$ or Ze/r^6 , where r is the ionic radius and Ze the effective charge of the ligand, have been proposed.

A number of specific factors may influence the complex formation in such a degree that deviations from the above regularities result. One of these is steric hindrance.

Steric Hindrance. Johnston and Freiser²¹ have observed in reactions between 2-methyl-8-hydroxyquinoline and heavy metal ions and Basolo and Murmann²² in reactions between N-alkylethylenediamine and copper and nickel ions that steric hindrance causes a much greater entropy change and a smaller enthalpy change in the chelate formation reaction than would have been expected. The steric effects are naturally dependent on the structure of the complex and on other factors, but it is easily understood that steric hindrance will decrease the degree of order in the chelate molecule, and hence the motion of atoms or atom groups in the latter will be greater.

The Chelate Effect. A general observation is that ring complexes or chelates have higher stabilities than acyclic complexes. This effect has been termed the chelate effect. Many investigators have ascribed the chelate effect to a greater change in entropy in chelate formation. In their studies of complex formation by ammonia and ethylenediamine with zinc, cadmium and copper, Spike and Parry²³ observed that the increase in stability noted in the case of the first two metals is due solely to the increase in entropy but in the case of copper to an concurrent increase in both enthalpy and entropy. The conclusion has been drawn both from these observations and from those of Bjerrum and Nielsen²⁴ that the chelate effect is due to an increase in both entropy and enthalpy with the transition metals but only to an increase in entropy with other metals.

The chelate effect has been studied only in reactions where nitrogen atoms have functioned as donors. The bonds formed by metal ions with donor nitrogen and oxygen atoms differ in character in a high degree and the influence of the change in entropy would be expected to be still more important when oxygen atoms function as donors since in magnitude the entropy terms is much larger than the enthalpy term in such reactions.

Enthalpy Changes in Complex Formation

Enthalpy changes reflect the changes in bond energies that accompany substitution reactions where water molecules coordinated to metal ions in solution are replaced by ligand molecules. The enthalpy change thus depends on the bond energy of the complex and on the degree of hydration of the ions and molecules that participate in the reaction. It may therefore be expected that the enthalpy change will be closely related to the

enthalpies of hydration of the reactants and products of the reaction. In some studies¹⁸ it has been found that the enthalpy change in complex formation increases with the enthalpy change in the hydration of a metal ion. The latter increases as the ionic radius diminishes and hence that observation is the same as that the enthalpy change in the complex formation increases inversely as the ionic radius of the metal ion. It has also been shown that with certain metals the enthalpy change of the formation reaction increases with the ionization potential of the metal. Metals fall into two groups in respect of the enthalpy changes in their complex formation reactions, those whose ionization potentials vary only slightly but whose radii differ greatly, and for which the enthalpy change increases approximately linearly with reciprocal ionic radius, and those whose ionization potentials vary appreciably, but radii vary less, and for which the enthalpy change increases linearly with the ionization potential.

Better correlation results if the enthalpy changes in complex formation reactions are plotted as a function of the electronegativities of the species participating in the reactions. This relationship is illustrated in Fig. 3 from which it is seen that the enthalpy change increases with increasing electronegativity of the metal ion, but decreases, and may even change sign, as the electronegativity of the donor atom increases. The influence of the electronegativity of the donor atom is seen also on the left side of figure 3 where the enthalpy change increases more with the electronegativity of the acceptor ion when the coordination involves nitrogen atoms⁽¹⁻⁴⁾ than when the donors are oxygen atoms⁽⁵⁻⁸⁾.

From the data presented in Fig. 3 it will be noted that the enthalpy changes are much smaller when ionic bonds are formed by acceptors and donors far apart in the figure than when covalent bonds are formed by acceptors and donors that lie close to each other in the figure. The relative meagre data available on the influence of the electronegativity of the donor does not permit an extension of this interesting comparison.

The correlations discussed above can naturally give only a rough picture of the enthalpy changes that occur in complex formation reactions. Various specific factors may cause deviations from the regular trends similarly as in the case of the entropy changes.

Greater enthalpy changes occur in the complex formation reactions of certain metals of the transition groups than in the corresponding reactions of other metals of the same groups or neighbouring metals. This has been shown²⁸ to be due to the fact that the 5 *d* orbitals of the former metal atoms are split in the crystal field of the ligand and as a consequence a number of

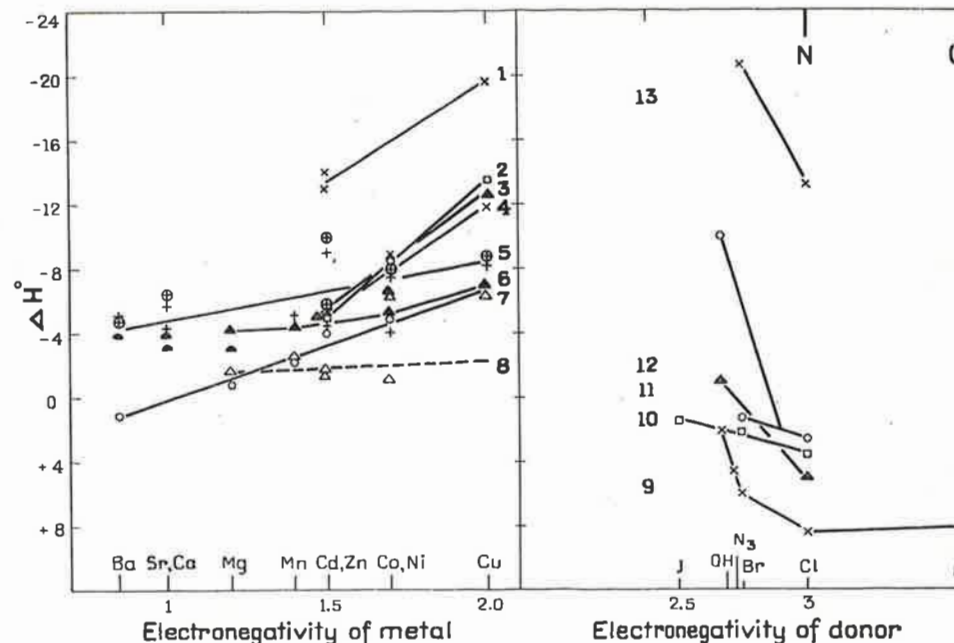


Fig. 3. Relation between the enthalpy changes in the formation of metal complexes and the electronegativities of the ions at 25°C.

Reaction	Ligand	Ref.
1. $M^{2+} + 4L$	× Ammonia	11
2. $M^{2+} + L$	□ Trans-1,2-cyclohexanediamine	10
3. $M^{2+} + L$	▲ Triethylenediamine	8
4. $M^{2+} + L$	× Ethylenediamine	8
5. $M^{2+} + L^{4-}$	+ Ethylenediaminetetraacetic acid	2
$M^{2+} + L^{4-}$	⊕ " "	3
$M^{2+} + L^{4-}$	● " "	4
6. $M^{2+} + 2L^{1-}$	▲ Acetylacetone	12
7. $M^{2+} + L^{2-}$	○ 7-Phenylazo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid	1
8. $M^{2+} + L^{1-}$	△ Acetylacetone	12
9. $Fe^{3+} + L^{1-}$	×	20
10. $Co(NH_3)_3 + L^{1-}$	□	19
11. $Sn^{2+} + L^{1-}$	○	17
12. $Cr^{3+} + L^{1-}$	▲	18
13. $Hg^{2+} + L^{1-}$	×	18

levels of lower energy content result whose preferential filling by *d* electrons leads to a stabilization of the system compared to the case of random filling. The stabilization energies³⁰ can be computed from spectral data. The greater enthalpy changes asso-

ciated with the greater stabilities of the complexes formed by cobalt, nickel and copper of the first transition series as compared with those of the corresponding complexes of manganese and zinc have been attributed to the splitting of the *d* orbitals of the former metals.

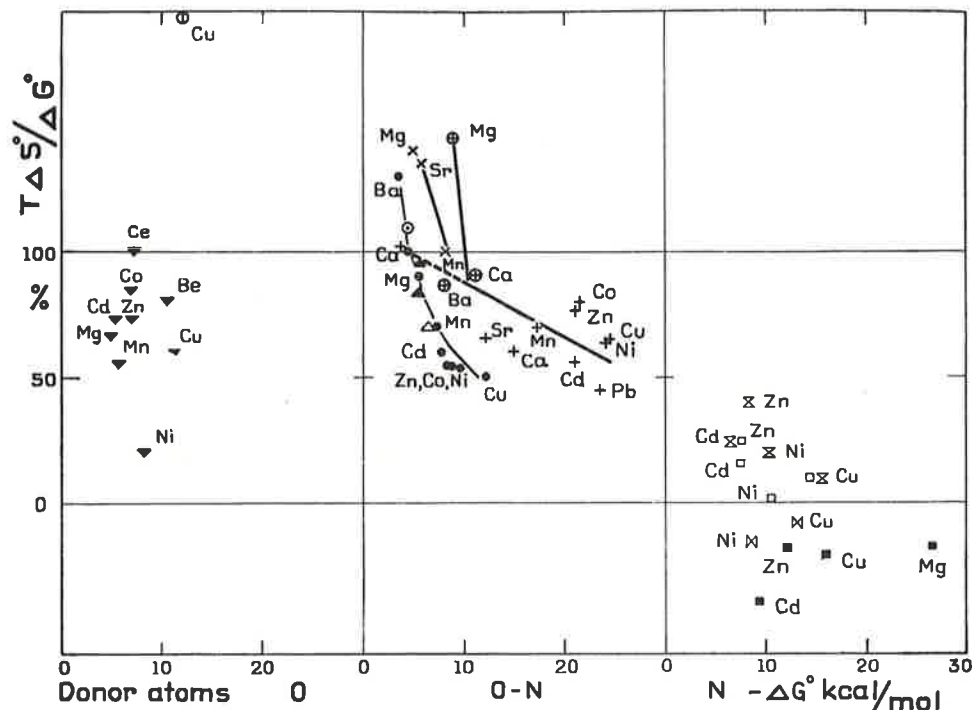


Fig. 4. The contribution of the entropy factor in the formation of metal complexes when oxygen and nitrogen are donor atoms.

Reaction	Ligand	Ref.
M ²⁺ +L ²⁻	● 7-(4-Nitrophenylazo)	1
M ²⁺ +L ²⁻	⊙ 7-Nitro-	
M ²⁺ +L ²⁻	▲ 7-Iodo-	
M ²⁺ +L ²⁻	▲ 7-Phenylazo-	
M ²⁺ +L ²⁻	△ 8-Hydroxyquinoline-5-sulphonic acid	
M ²⁺ +L ⁴⁻	+ Ethylenediaminetetraacetic acid	2
M ²⁺ +L ³⁻	⊕ Nitrilotriacetic acid	5
M ²⁺ +L ²⁻	× Methylaminediacetic acid	6
M ²⁺ +L ¹⁻	▼ Acetylacetone	12
M ²⁺ +2L ¹⁻	○ 5-Salicylaldehydesulphonic acid	33
M ²⁺ +4L	■ Ammonia	11, 32
M ²⁺ +L	□ Ethanediamine	8
M ²⁺ +L	⊗ Trans-1,2-Cyclohexanediamine	10
M ²⁺ +L	⊗ 1,3-Propanediamine	10

The Relative Contributions of the Entropy and Enthalpy Changes in Complex Formation.

Values of the ratio $T\Delta S^\circ/\Delta G^\circ$, expressed as percentages, for various metal-ligand complexes that have been extensively studied are presented for comparisons between different complexes * in Fig. 4. It will be seen that when oxygen atoms function as donors the contribution of the entropy term is decisive, but that the enthalpy term determines the equilibrium when the donors are nitrogen atoms. When both oxygen and nitrogen atoms are present in the ligand the entropy and enthalpy terms are of the same magnitude for strong complexes. As the stability of the complex diminishes, the entropy term increases in importance.

Oxygen atoms are more electronegative than nitrogen atoms as donors, and hence it may be concluded from the data in figure 4 that the contribution of the entropy term increases with the electronegativity of the donor atom.

In the complex formation reactions for which data were presented in Fig. 3, the enthalpy change of the complex formation reaction is small when the bond between the metal ion and the donor atom is strongly ionic in character, but increases as the bond becomes more covalent. The contributions of the entropy and enthalpy terms in these reactions vary in such a manner that the entropy term is the more decisive of the two when the bond formed in the complex is ionic and the enthalpy term is the more decisive when the bond formed is covalent in character.

Summary

The entropy and enthalpy changes that occur when metal complexes are formed in aqueous solution from different metal ions and ligand molecules and the factors that influence these changes are discussed. These factors include the charges, sizes, electronegativities and hydration of the reacting species. Also the relationship between the changes in the entropy and enthalpy factors and the nature of the bonds formed and the properties of donor atoms, when these are oxygen and nitrogen atoms, are considered.

* It should be noted that the values of ΔS° and ΔG° depend on the standard state and the concentration unit chosen^{34,35} and that the part of the entropy change that depends on configuration varies with dentation of the ligand. The comparisons of standard entropy and free energy changes presented here apply only when the concentration unit is one mole per liter and when those entropy contributions that vary from one series of complexes to another are not separated from the other part of entropy.

References

1. Uusitalo, E. *Ann. Acad. Scient. Fennicae A II* 87 (1957) p. 52.
2. Charles, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 5824.
3. Care, R. A. and Staveley, L. A. K. *J. Chem. Soc.* 1956 4571.
4. Carini, F. F. and Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2153.
5. Hughes, V. L. *Dissertation, Clark University*, June 1955.
6. Martell, A. E. *Rec. trav. chim.* 75 (1956) 781.
7. Ockerbloom, N. and Mihajlov, V. *Unpublished report, Clark University*. Ref. Carini, F. F. and Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2153.
8. Cotton, A. F. and Harris, F. F. *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 1203.
9. Jonassen, H. B., Hurst, G. G., LeBlanc, R. B. and Meibohm, A. W. *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 16.
10. Bertsch, C. R., Fernelius, W. C. and Block, B. P. *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 444.
11. Bjerrum, J. *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Sons. Copenhagen 1941.
Fyfe, W. S. *J. Chem. Soc.* (1952) 2318, 2323.
12. Izatt, R. M., Fernelius, W. C. and Block, B. P. *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 235.
13. Basolo, F. and Pearson, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc. New York. 1958 p. 66.
14. Williams, R. J. P. *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 121.
15. Latimer, W. M. and Powell, R. T. *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1139.
16. Rossini, F. D. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Circular 500. 1952.
17. Vanderzee, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3552, 4806.
18. Williams, R. J. P. *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 121.
19. Evans, M. G. and Nancollas, G. H. *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 363.
20. Evans, M. G. and Uri, N. S. E. B. *Symposium No 5*, Cambridge 1951.
21. Johnston, W. D. and Freiser, H. *Anal. Chim. Acta II* (1954) 201.
22. Basolo, F. and Murmann, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 211 and 74 (1952) 5243.
23. Spike, C. G. and Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2726, 3770.
24. Bjerrum, J. and Nielsen, E. J. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 297.
25. Haissinsky, M. J. *Phys. Radium* 7 (1946) 7.
26. Gordy, W. and Thomas, W. J. *J. Chem. Phys.* 14 (1956) 436.
27. Swain, C. G. and Scott, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 141.
Edwards, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1540.
28. Orgel, L. E. *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1819 and *J. Chem. Soc.* 1952 4756.
29. Bjerrum, J. and Klixbüll Jørgensen *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 180.
30. George, P. *Rec. trav. chim.* 75 (1956) 671.
31. Griffith, S. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 1, 229 and *Rec. trav. chim.* 75 (1956) 677.
32. Fyfe, W. S. *J. Chem. Soc.* 1952 2318, 2323.
33. Calvin, M. and Melchior, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3270.
34. Bent, H. S. *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 123.
35. Adamson, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1578.

Några nya syntetiska lackbindemedel

(Some New Synthetic Varnish Binders)

L. Portin

Oy Schildt & Hallberg Ab, Dickursby

Liksom inom många andra områden sker också inom färg- och lackindustrin en övergång från naturprodukter till syntetiska produkter. Vad beträffar lackbindemedel, innebär detta en övergång från på torkande oljor och naturhartser baserade bindemedel till syntetiska.

Då man talar om en syntetisk lack eller lackfärg utan att närmare precisera bindemedlets art, avser man för det allra mesta en lack, som innehåller alkyd som huvudsakligaste bindemedel.

Med en alkyd förstår man en, vanligen med fettsyror modifierad polyester. Polyesterstommen uppbygges genom kondensation av en flerbasisisk syra och en flervärd alkohol. Fettsyran inbygges i polyesteren genom att en del av hydroxylgrupperna i polyalkoholen förestras med ifrågavarande fettsyra. Med fettsyror delvis förestrade polyalkoholer kan också erhållas genom alkoholys av en triglycerid med en polyalkohol.

Som alkoholkomponent användes utom glycerin också pentaerytrit, trimetylolpropan, manit, 1,2 propandiol, etylenglykol m.m. Som flervärd syra användes övervägande ftalsyra i form av ftalsyraanhydrid. På senare tid har man också börjat använda isoftalsyra och i ringa utsträckning också tereftalsyra. Vidare användes maleinsyra, adipinsyra, sebasinsyra och andra, främst 2-basisiska syror.

Om man modifierar alkyder med fettsyror från torkande oljor får man lufttorkande alkyder. Man använder fettsyror från t.ex. linolja, soyaolja, kinesisk träolja och dehydratiserad ricinolja. Man tillverkar också alkyder modifierade med fettsyror från icke-torkande oljor och andra mättade eller svagt omättade fettsyror och får då produkter som har användning som plastifieringsmedel t.ex. för karbamid- eller melaminhartser i ugnstorkande lacker. Man använder härvid t.ex. ricinolfettsyror, kokosfettsyror och laurinsyra.

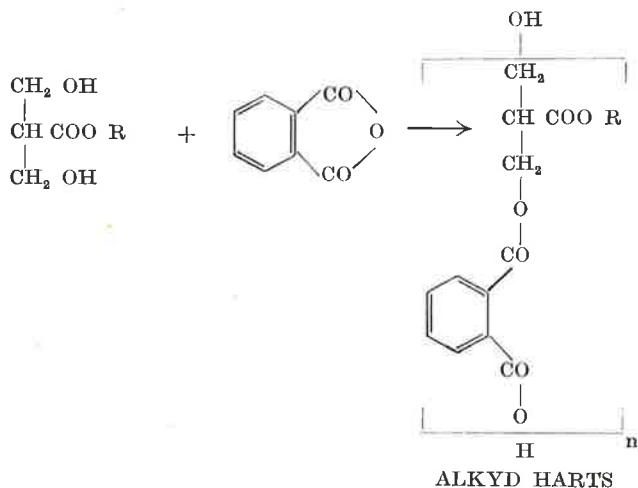
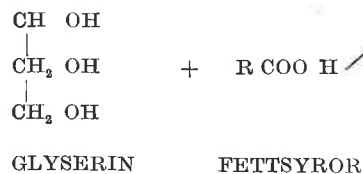
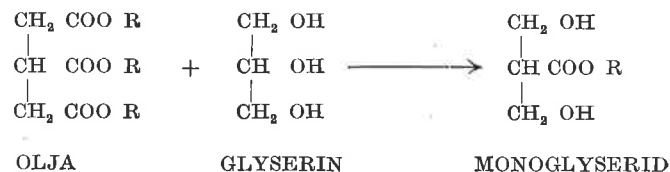
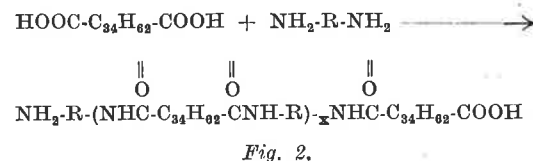


Fig. 1.

Utom genom att välja olika råvaror kan alkydhartsets egenskaper också varieras genom att variera proportionerna mellan de olika råvarorna och då främst halten inbyggd fettsyra.

En möjlighet att modifiera en alkyd som innehåller omättade fettsyror består i att sampolymerisera den med en vinylförening, vanligen styren eller vinyltoluen. Vinylmonomeren tillföres alkyden tillsammans med en katalysator bestående av en organisk peroxid. Härvid sker en anlagring av vinylmonomeren eller kedjor av motsvarande polymer till de omättade fettsyrorerna. Den erhållna produkten skiljer sig från utgångsalkyden genom snabbare torkning samt bättre vatten- och kemikaliebeständighet.

Mycket intressanta produkter erhålles om man under iakttagande av vissa reaktionsbetingelser omsätter ett för ändamålet lämpat polyamidharts med ett alkydharts. Polyamidhartset får man genom polykondensation av dimeriserade fettsyror med en polyamin. Figur 2 visar polykondensation av en dimeriserad fettsyra med en diamin. Resultatet blir ett konstharts innehållande amingrupper, karboxyler och amidgrupper.



Vilka reaktioner som utspelar sig när ett alkydharts och ett polyamidharts reagerar med varandra vid en temperatur på c:a 250°C är inte i detalj klarlagt. Omsättningen sker dock med största sannolikhet på bland annat följande sätt:

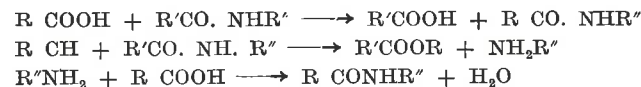


Fig. 3.

Dessa reaktioner leder till att polyamidhartsmolekylerna spjälkes upp och molekylfragmenten bindes vid alkydmolekylerna. Ifall processen avbrytes vid lämplig tidpunkt erhålles en produkt med utpräglade tixotropa egenskaper. Tixotropin anses bero på att molekylerna i vila fixeras i bestämda lägen i förhållande till varandra genom vätebindningar mellan amidgrupperna. Vid yttre påverkan, t.ex. vid omrörning brytes dessa bindningar och produkter blir flytande. Dylka så kallade gelkyder har flera värdefulla egenskaper som bindemedel för målfärger.

Lackbindemedel som går under benämningen omättade polyesterar skiljer sig från alkydhartser därigenom att de inte är modifierade med fettsyror, utan endast består av kedjemolekyler uppbyggda av dikarbonsyror och 2-värda alkoholer. Med vinylföreningar reaktiva dubbelbindningar inbygges i polyestermolekylen företrädesvis genom användning av maleinsyra. En typisk omättad polyester, erhålles genom polykondensation av ftalsyraanhydrid, maleinsyraanhydrid och etylenglykol. En polyesterlack består av en dylik omättad polyester löst i en vinylmonomer, som vanligen utgöres av styren.

Vid polyesterlackens applicering bringas denna lösning att polymerisera genom tillsats av en katalysator bestående av

en organisk peroxid, och en så kallad accelerator, som vanligen utgöres av cobolt-naftenat. Cobolt-naftenatets uppgift är att katalysera peroxidens sönderfall och på så sätt katalysera peroxidkatalysatorns katalys av vinylpolymerisationen. Polyesterkedjorna sammankopplas med tillhjälp av kortare eller längre polystyrenkedjor.

En anmärkningsvärd skillnad mellan en polyesterlack och en »konventionell» lack är att lösningsmedlet, som i polyesterlacken utgöres av styren, ej behöver avdunsta, utan inbygges i lackfilmen. En polyesterlack är alltså i detta avseende en lösningsmedelsfri lack, och att detta innebär en stor fördel är ju utan vidare klart. En polyesterlack kan i motsats till andra lacker påföras i huru tjockt skikt som helst utan att genomtorkningen äventyras och utan risk för lösningsmedelsinneslutningar och därav betingade blåsor i lackfilmen.

Det är två problem i samband med användning av omättade polyestrar som lackbindemedel, vilka här förtjänar nämnas. Det ena består i den relativt korta tid som förflyter efter det katalysatorn tillsatts tills lacken gelatinerar. Denna tid varierar bl.a. beroende på den använda katalysatorn, men som regel är den av storleksordningen 30 min. De svårigheter som detta medför, övervinnes bäst genom att applicera lacken med en 2-komponentsspruta, i vilken lack och katalysator blandas i rätta proportioner först vid själva sprutmunstycket.

Det andra problemet består i luftsyrets inhiberande inverkan på styrenpolymerisationen och leder till att lackfilmens yta förblir mjuk och klabbig.

En lösning på detta problem består i att man tillför små mängder av ämnen, som bildar en hinna på polyesterlackfilmen och på så sätt hindrar syrets inverkan. Paraffin och olika vaxer tillsatta i så små mängder som 0,02 % har visat sig lämpliga. Dessa tillsatser har emellertid bland annat den nackdelen, att lackytan blir matt och alltså fordrar efterbearbetning i form av sickling och polering också när sådant annars skulle vara onödigt. Man har för den skull försökt olika utvägar att få en polyesterlack som ger hård yta också utan paraffintillsats.

Polyesterlacken torkar dåligt på ytan men bra i undre delar av filmen, medan ett oxidativt torkande bindemedel torkar bra på ytan men dåligt längre ned i lackfilmen. Genom att i samma lack kombinera dessa båda torkningsförlopp har man lyckats göra polyesterlackar som torkar med god ythårdhet. Det är härvid nödvändigt att de aktiva grupperna vid de båda torkningsförloppen finnes i samma molekyl så att bindemedelsmolekylerna, beroende på betingelserna, sammankopplas antingen via styrenpolymerisation eller genom oxidativt bildade bindningar.

Epoxihartserna, eller som de också kallas, etoxylinhartserna, intager en framträdande plats bland nya syntetiska lackbindemedel. Som råvaror vid epoxihartstillverkning användes företrädesvis epiklorhydrin och difenylolpropan. Dessa båda produkter kan framställas utgående från propylen. Propylen erhålles som bekant vid petroleum krackningen och detta är orsaken till att oljebolaget Shell tillverkar epoxiharts i stor skala under benämningen epikote.

Fig. 4 visar en epikotehartsmolekyl bestående av omväxlande difenylolpropan och epiklorhydrineter med en epoxigrupp i vardera ändan.

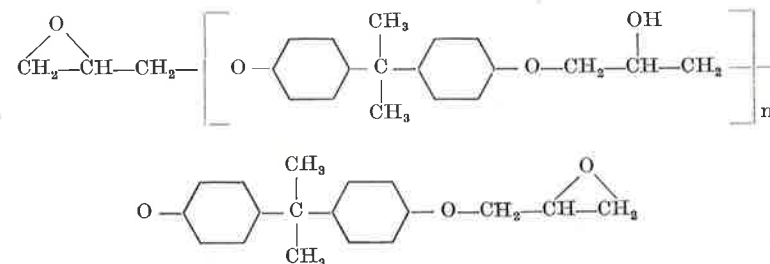


Fig. 4.

Molekylvikten, d.v.s. n i formeln regleras genom att variera förhållandet mellan reaktionskomponenterna och genom att variera reaktionsbetingelser och reaktionstid. Som lackbindemedel användes företrädesvis produkter med molekylvikter från c:a 900 till 4 000.

Epoxihartsernas reaktiva grupper, d.v.s. epoxigrupper och hydroxyler gör dem tillgängliga för reaktioner av olika slag och ger möjligheter att i kombination med olika reaktionskomponenter utnyttja dem som lackbindemedel.

Epoxihartserna utnyttjas som lackbindemedel främst på tre olika sätt:

1. I ugnstorkande lacker i kombination med Fenolharts eller Karbamid-respektive Melaminharts.
2. I kallhårdande eller vid låg temperatur ugnstorkande lacker i kombination med alifatiska aminer eller polyamidhartser.
3. I form av epoxiestrar.

Epoxiharts och fenolharts reagerar med varandra, åtminstone i huvudsak så, att de olika molekylerna hopkopplas via eterbindningar. Exempel på reaktioner som härvid utspelar sig, visas i fig. 5.

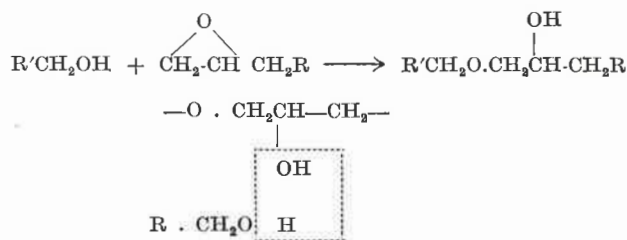


Fig. 5.

På detta sätt bildas ett rikt förgrenat nätverk av molekyler sammanhållna med kemiskt motståndskraftiga eterbindningar, och resultatet blir en lackfilm med utmärkt såväl mekanisk som kemisk motståndskraft. Valet av lämplig fenolhartskomponent är av avgörande betydelse för dessa lackers egenskaper. Man använder företrädesvis butylerade resoler på fenol- och kresolbas eller på butylfenol eller andra liknande substituerade fenoler uppbyggda oljelösliga fenolhartser. Den temperatur som fordras för lackens härdning är rätt hög och man är tvungen att gå ända upp till ca 200°C för att få lackfilmer med fullt utvecklad kemisk motståndskraft. Den erhållna lackfilmen kännetecknas av en utmärkt hållbarhet mot alkaliskt reagerande ämnen. Också hållbarheten mot syror och andra kemikalier är mycket god. Vidare äger filmen stor motståndskraft mot inverkan av olika lösningsmedel. I mekaniskt hänseende kännetecknas lackfilmen av stor hårdhet och elasticitet samt utmärkt adhesion på olika metaller. I kombination med fenolharts får man de mest motståndskraftiga lackfilmer som kan erhållas med tillhjälp av epoxiharts och överhuvudtaget bland de mest motståndskraftiga lackfilmer som kan erhållas med nu tillbudsstående bindemedel.

Epoxihartser kombinerade med karbamid eller melaminhartser ger lacker som i mycket liknar fenolharts kombinationerna. De kemiska reaktionerna vid inbränningen är likartade, nämligen reaktioner mellan epoxihartssets hydroxyler och epoxigrupper och aminhartsets metylolgrupper under bildning av eterbindningar. Inbränningstemperaturen är också ungefär den samma eller något lägre. Den kemiska motståndskraften hos lackfilmen är, ehuru den måste anses mycket god, dock något mindre än hos fenolharts kombinationen. Till utseendet skiljer sig de med de båda lacktyperna erhållna filmerna avsevärt från varandra. Medan fenolharts kombinationen ger en gul till gulbrun lackfilm, får man med karbamidharts en så gott som färglös lackfilm.

Reaktionen mellan epoxihartssets epoxigrupp och alifatiska aminer går redan vid rumstemperatur med sådan hastighet att

den kan utnyttjas för framställning av s.k. kallhärdande epoxiharts-lacker. Formlerna i fig. 6 visar reaktionen mellan en primär amin och en epoxigrupp. En primär amingrupp kan alltså binda två epoxigrupper.

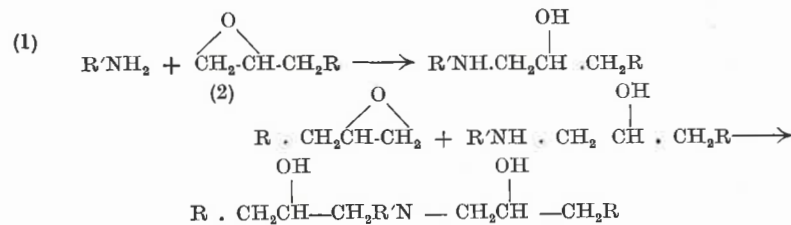


Fig. 6.

Det är kanske något överraskande att också tertiära aminer förmår härda epoxiharts. Här torde det vara fråga om en ren katalytisk verkan så att epoxidringarna spränges och epoxihartsmolekylerna sammankopplas över sina epoxigrupper. Denna reaktion torde dock inte ha fått någon lackteknisk tillämpning.

Vid härdning av epoxiharts använder man allmänt Etylendiamin och dietylentriamin. Etylendiamin kan med sina 4 aktiva väteatomer binda 4 epoxigrupper och sålunda med ett epoxiharts med 2 epoxigrupper per molekyl bilda ett rikt förgrenat nätverk.

Att använda nämnda alifatiska aminer som härdare för epoxiharts är emellertid förenat med vissa nackdelar. Aminerna är relativt lättflyktiga och ångorna är ganska starkt retande främst för ögonen samt näsans och munnens slemhinnor. Lackfilmen är mycket fuktkänslig innan den hunnit bli fullt härdad. Tillsatsen av t.ex. etylendiamin rör sig om ca 4—6 %, och ganska små variationer i denna mängd kan ha stora inverkan på lackfilmens egenskaper.

Ett sätt att undgå dessa svårigheter består i att istället för att använda den fria aminen använda som härdare en s.k. aminadduct. Denna framställes så, att man låter epoxiharts reagera med ett överskott, t.ex. etylendiamin, och då minst med en sådan mängd att på varje epoxigrupp finnes en aminmolekyl. Man får då en stabil förening, som kan användas som härdare för epoxiharts.

En annan möjlighet är att somhärdare för epoxihartsset använda ett polyamidharts erhållet genom polykondensation av dimeriserade fettsyror med t.ex. etylendiamin.

Genom att reaktionen mellan amin och epoxiharts begynner omedelbart efter blandningen av de båda komponenterna, måste dessa levereras skilt för sig och hopblandas först omedelbart

före användningen. Blandningen är beroende på lackens sammansättning bl.a. vad beträffar lösningsmedlena, vanligen hållbar från ett till några dygn, varefter den övergår i en fast olöslig massa.

Lacker uppbyggda på epoxihartsaminhärdare torkar i allmänhet på några timmar till en hård och seg lackfilm, som efter c:a 7 dygn vid rumstemperatur uppnår en anmärkningsvärd hållbarhet mot kemikalier och lösningsmedel. Dyliga kallhärdande epoxilacker kan t.ex. användas för att skydda anläggningar och apparater som utsätts för angrepp av starkt korroderande gaser och vätskor i kemiska industrier.

Epoxihartserna kan, på grund av förekomsten av epoxigrupper och hydroxyler betraktas som polyalkoholer. Genom att föresträ epoxihartset med företrädesvis fettsyror kan man erhålla i många avseenden utmärkta och mycket användbara lackbindemedel. Det är ju klart att införandet av esterbindningar måste nedsätta kemikaliebeständigheten och epoxiestrarna är i detta avseende också underlägsna andra på epoxiharts baserade bindemedel. Ändå är t.o.m. alkalifastheten anmärkningsvärt hög med beaktande av att man har att göra med ett bindemedel, som innehåller estergrupper.

Om man förestrar epoxihartset med fettsyror från torkande oljor, erhålles lufttorkande bindemedel, som kan användas för t.ex. golvlack genom den utmärkta slitstyrka som är kännetecknande för dem. Vidare kan lämpligt sammansatta epoxiestrar med eller utan tillsats av melaminharts tjäna som bindemedel för ugnstorkande lacker, som härdas vid en temperatur på c:a 150°C.

Aromatiska isocyanater reagerar redan vid rumstemperatur med alkoholer och andra föreningar med rörligt väte. Reaktionen mellan en isocyanat och en alkohol sker under bildning av en karbaminsyreester, en så kallad uretan.

Kombinationer av lämpliga polyisocyanater och föreningar med flera hydroxylgrupper per molekyl användes som bindemedel för lacker som vanligen går under benämningarna isocyanat- eller uretanlack. Som isocyanatkomponent saluför Farbfabrik Bayer produkter under benämningen Desmodur. I fig. 7 visas sammansättningen hos två olika desmodur-typer.

Desmodur T eller toluendiisocyanat framställs genom att motsvarande amin behandlas med fosgen. Denna produkt har emellertid så pass hög flyktighet att den inte lämpar sig som reaktionskomponent i lackbindemedel, i synnerhet med beaktande av dess giftighet.

Desmodur TH utgör en reaktionsprodukt mellan desmodur T och trimetylolpropan. Denna förening har praktiskt taget ingen flyktighet vid rumstemperatur, men är det oaktat inte helt

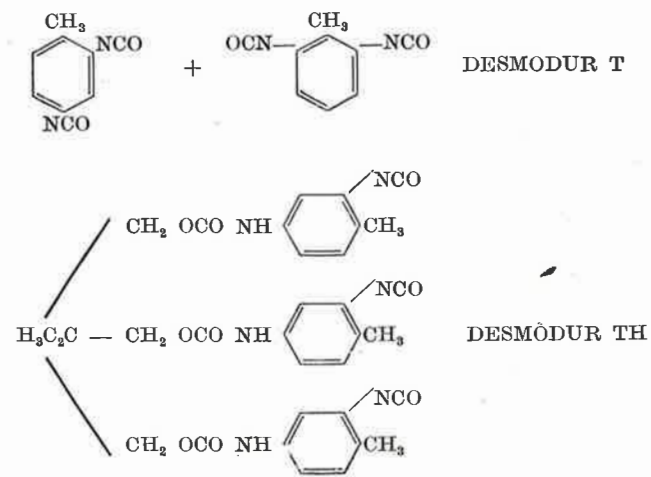


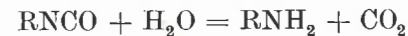
Fig. 7.

ofarlig, främst därför att den alltid innehåller litet obunden desmodur T. Bayer har lyckats göra desmodurkvaliteter med mycket liten halt flyktiga isocyanater, och dessa produkter torde vara ofarliga att använda.

Som reaktionskomponent för sina isocyanater saluför Bayer speciella polyalkoholer under benämningen Desmofen. Dessa är uppbyggda av dikarbonsyror och 2-värda och 3-värda alkoholer och utgöres alltså av hydroxylhaltiga polyestrar.

Man är naturligtvis inte bunden endast vid de olika Desmofentyperna när det gäller att välja lämplig reaktionskomponent för isocyanatlacker. Också andra produkter som innehåller hydroxylgrupper är användbara. Sålunda kan man med fördel använda epoxihartser och alkyder med låg fettsyrahalt.

Genom val av reaktionskomponenter kan man variera isocyanatlackernas filmegenskaper inom vida gränser och alltefter behov få dåväl mycket hårda som mycket mjuka och elastiska filmer. Isocyanatlackfilmen uppvisar stor motståndskraft mot vatten, syror och alkalier. Detta på grund av att uretanbindningen inte hydrolyseras på långt när lika lätt som en vanlig esterbindning. Också beständigheten mot lösningsmedel är mycket god. Isocyanatlackerna besitter alltså flere värdefulla egenskaper. På minussidan kan sättas isocyanaternas giftighet och deras stora vattenkänslighet. Isocyanat reagerar nämligen med vatten under bildning av amin och CO₂.



Detta medför bland annat att fordringarna på lösningsmedlenas frihet från vatten måste vara mycket stränga.

Blandningen av isocyanat och polyalkohol har endast begränsad hållbarhet, varför uretanlackerna är 2-komponentslack, vilkas båda komponenter levereras skilt för sig och blandas omedelbart före lackens användning. Arbetet med en sådan lack är ju alltid förenat med litet extra besvär, och vid vissa påföringsmetoder ss. valsackering och doppning är en dylik lack oftast helt oanvändbar.

Då det gäller isocyanatlack har man en möjlighet att kringgå dessa svårigheter genom att använda blockerade isocyanater. Isocyanaterna bildar nämligen med vissa föreningar uretaner, som vid upphettning spjälkes så att fritt isocyanat åter bildas. En substans som lämpar sig för blockering av isocyanater är fenol. I fig. 8 visas huru ett med fenol blockerat diisocyanat vid upphettning till 160°C spjälkes, medan vid avkylning reaktionen går i motsatt riktning. Därunder visas sammansättningen av en handelsprodukt benämnd Desmodur AP, som alltså är en trifenylyretan av Desmodur TH.

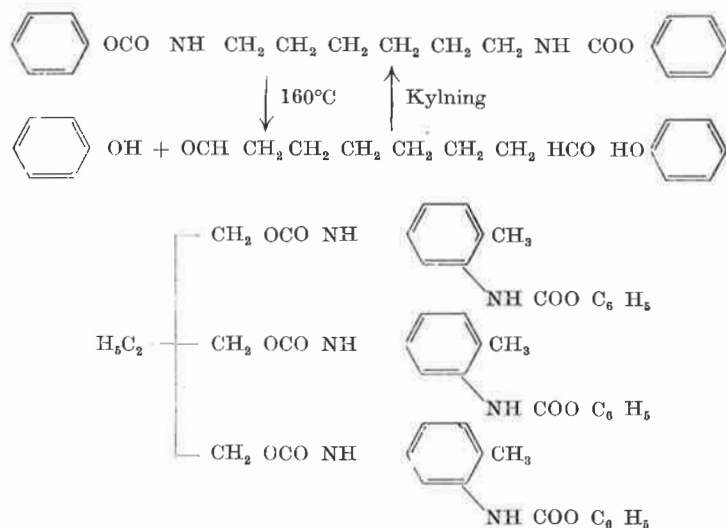


Fig. 8.

En dylik blockerad isocyanat ger med lackens alkoholkomponent en stabil lösning, och på detta sätt har alltså lackfabrikanten en möjlighet att leverera isocyanatlack, där båda komponenterna är färdigt blandade. Denna isocyanatlack härdar visserligen inte vid rumstemperatur, utan fordrar en härdningstemperatur på minst c:a 160°C.

Summary

The article briefly deals with a assortment of some new synthetic varnish binders special stress in the outline being laid upon the chemistry of these products. Reports are thus made on alkyd resins, tixotropic vehicles, unsaturated polyesters, epoxy resins, and varnish vehicles based on isocyanates.

LARS BERTEL WILLBERG

†

1. 10. 1958 avled föreståndaren för Helsingfors stads laboratorium för sanitära undersökningar dipl.ingenjör Bertel Willberg. Han var född i Helsingfors 19. 8. 1890, blev student från Svenska realluceum i Helsingfors 1909 och avlade dipl.ing.examen 1916 vid Tekniska högskolans kemiska avdelning. Åren 1917—21 verkade han som kemist vid Elektrometallurgiska Ab, Vuoksenniska. Sitt livsverk utförde ing. Willberg vid Helsingfors' stads laboratorium för sanitära undersökningar som assistent från 1923 och som laboratoriets föreståndare från 1930. Denna post lämnade han efter uppnådd pensionsålder vid senaste årsskifte. Genom ett flertal studieresor i Skandinavien och Tyskland berikade han sina kunskaper inom livsmedelsforskningen, inom vars vittomfattande gebit han var en mångbetrodd fackman. Bl.a. deltog ing. Willberg i den Nordiska metodikkommitténs för livsmedel arbete ända från dess start 1946 och var samtidigt den nationella finska kommitténs sekreterare. Vidare var han sekreterare i Elintarviketutkijain seura 1949—1954. Bliven pensionerad slog han sig ej till ro, trots vacklande hälsa, utan lät engagera sig i den pågående landsomfattande vattenundersökningen.

Genom sina gedigna kunskaper och sin stora erfarenhet intog han en bemärkt ställning inom vårt lands livsmedelskontroll och beredvilligt delade han med sig av sitt kunnande. Hans medarbetare och vänner skall minnas honom som en arbetsam kollega, en människa utan stora later och många ord, med glimten i ögat och en kärv humor som ett särdrag i sitt väsen.

Paul Ingelins

Kirjallisuutta

Kemistien Kalenteri 1959 ilmestyy nyt kahdenentoista kerran osittain uudistettuna entisessä laajuudessaan Suomen Kemistiliiton julkaisemana. 287 sivua, hinta 350:—

Väestökeskusten vesilaitokset käytännön Kunnallistekniikka III. Kaupunkiliiton toimiston teknillisen osaston julkaisuja. 1958. 292 s.

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet under år 1957

Samfundet har under året sammanträtt till 6 ordinarie möten, nämligen den 14 februari, den 11 mars, den 15 april, den 16 oktober, den 11 november och den 9 december. Mötena har hållits i Tekniska Föreningens i Finland lokal i Helsingfors. Närvarande har i medeltal varit 43 personer. Den 22 maj anordnade Samfundet tillsammans med Tekniska Föreningens Avdelning för Kemi en exkursion till Karl Fazers nya fabrik i Håkansböle (Fazers).

Följande föredrag har hållits och meddelanden avgivits:

Prof. *Helge Aspelund*: Aktuellt om hormoner, ataraxika och arterioskleroser.

Tekn.lie. *Johan Bredenberg*: Ferruginol och dehydroferruginol.

Fil.lie. *Kurt Ekman*: Om spektroskopiska och andra undersökningar av karboxylgrupper i lignin.

Prof. *Terje Enkvist*: Användningen av radioaktivt kol och annat nytt inom ligninkemin.

Nordiska Kemistrådet — Organiska kemins dagar i Uppsala — 42 helsingforskemister på exkursion i Tyskland.

Fil.mag. *B. C. Fogelberg*: Planeringen av isotoplaboratoriet vid Oy Keskuslaboratorio — Centrallaboratorium Ab.

Fil.dr *Olof Forsander*: Biokemiska alkoholproblem.

Fil.mag. *Camilla Juslén*: Syntes av några modellsubstanser för tiolignin.

Fil.dr *Folke Koroleff*: På havsforskningsfärd med Arande sommaren 1957.

Doc. *Bengt Limberg*, Stockholm: Nedbrytning av vedens polysackarider vid kokning och blekning.

Prof. *Lennart Simons*: Frågan om en kärnforskningsreaktor i Finland.

Vid decembermötet förevisades en av Farbwerke Hoechst A.G. utlånad film: Die Forschung sichert unsere Zukunft.

Vid de V Kemistdagarna i januari 1957 bidrog följande av Samfundets medlemmar med föredrag och meddelanden:

Tekn.lie. *Johan Bredenberg*: Strukturen för xantoperol i substans från enved.

Fil.lie. *Johan Lindberg*: Guajakolin kelaattimuodostus.

Tekn.dr *Jacobus Sundman*: Om chelaternas användning i medicinen.

Vid industrikemistdagarna i november höll dipl.ing. *R. Örnholm* ett föredrag benämnt »Den nya peroxidfabriken i Kymmene».

Vid föreläsningdagarna i november för lärare i varukunskap och ekonomisk geografi vid handelsskolor höll fil.kand. *Per Falck* tvenne föredrag, nämligen: »Undervisningen i kemi vid handelsskolor» och »Vad en lärare i varukunskap bör veta om plaster».

Under året har 4 nummer av Finska Kemistsamfundets Meddelanden utkommit. Det totala sidantalet har varit 128.

Vid årsmötet den 9 december tilldelades prof. Arne Fredga, Uppsala bergsrådet Alfthans pris år 1957 för uppsatsen »Steriska effekter hos syntetiska växthormoner» (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 3—4, 1956). Priset stork var Fmk 20.000: —.

Under året har 5 av Samfundets medlemmar avlidit, nämligen dir. Fredrik Carlson, Stockholm, dir. Kurt Grönberg, fil.mag. B. E. Lindewald, dipl.ing., friherre Kurt af Schultén och dipl.ing. Jarl-Gunnar Wasz.

Samfundet har under året invänt följande 3 nya medlemmar:

Dipl.chem. Theodor Ashorn
fil.kand. Sigrid Kari-Hietala
Dipl.chem. Hans Krieger

Följande sex medlemmar har avgått:

dil.dr Karl-Erik Bonn
dipl.ing. Sven Karell
ing. Hilding Karling

dipl.ing. Gunnar Nylund
dipl.ing. Karl Erik Svanström
dipl.ing. Brita Wegelius

Medlemsantalet är 392.

Styrelsen har under året sammanträtt 7 gånger. Dess sammansättning har varit följande:

Ordförande: Prof. Waldemar Jensen
Viceordförande: Fil.dr Tor Smedslund
Sekreterare: Fil.kand. Per Falck
Medlemmar: Fil.kand. Magnus Alfthan
Prof. Terje Enkvist
Fil.dr Charley Gustafsson
Fil.mag. Olof Jernström
Tekn.dr Gösta Silén
Tekn.dr Jacobus Sundman

Kassör har varit fil.mag. B. C. Fogelberg, arkivarie dipl.ing. Anna Grönvik, redaktör dipl.ing. Harald Nyberg samt revisorer fil.dr William Forsman och dipl.ing. Paul Ålander med fil.mag. Holger Lönegren som suppleant.

Samfundets valda representanter i Centralrådet för Finlands Kemister har varit prof. Terje Enkvist och tekn.dr Jacobus Sundman. Ordföranden, prof. Waldemar Jensen och sekreteraren, fil.kand. Per Falck har varit självskrivna medlemmar.

Samfundet tillsatte år 1956 en kommitté med uppdrag att tillsammans med en motsvarande kommitté från Suomalaisten Kemistien Seura undersöka och uppgöra förslag om sammanslutning av Finska Kemistsamfundet och Suomalaisten Kemistien Seura till ett nytt samfund. Till nämnda kommitté har hört professorerna Terje Enkvist, Waldemar Jensen och Anders Ringbom, fil.dr Charley Gustafsson och tekn.dr Jacobus Sundman samt prof. Walter Qvist, dipl.ing. Ragnar Holmström, fil.dr Tor Smedslund och tekn.dr Jarl Gripenberg som suppleanter. De båda kommittéerna har numera slutfört sitt uppdrag och till Finska Kemistsamfundet och Suomalaisten Kemistien Seura sänt var sitt förslag till stadgar. Därtill har fogats ett gemensamt förslag för åsadmmande av ett intimare samarbete mellan de båda föreningarna samt ytterligare de protokoll, som förts vid de gemensamma sammanträdena. Det slutliga avgörandet i frågan tillkommer de båda föreningarna.

Waldemar Jensen
ordförande

Per Falck
sekreterare

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte måndagen den 11 november 1957 kl. 19 i Tekniska Föreningens i Finland lokal i Helsingfors. Ordet leddes av viceordföranden fil.dr Smedslund med undertecknad Falck vid protokollet.
Närvarande var 41 personer.

§ 1. Mötet diskuterade sammanslagningsfrågan. Man beslöt att ännu inte företaga någon omröstning i frågan.

§ 2. Prof. Terje Enkvist höll ett föredrag om »Användningen av radioaktivt kol och annat nytt inom ligninkemin». Med anledning av föredraget yttrade sig tekn.lie. Bredenberg.

§ 3. Fil.mag. Camilla Juslén gav ett meddelande om »Syntes av några modellsubstanser för tiolignin». Med anledning av meddelanden yttrade sig tekn.lie. Bredenberg och prof. Enkvist.

§ 4. Fil.mag. B. C. Fogelberg gav ett meddelande om »Planeringen av isotoplaboratoriet vid Oy Keskuslaboratorio — Centrallaboratorium Ab». Med anledning av meddelandet yttrade sig fil.lic. Enari och prof. Enkvist.

§ 5. Viceordföranden tackade föredragshållarna.

§ 6. Efter mötet följde samkväm.

in fidem
Per Falck, sekreterare

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets årsmöte måndagen den 9 december 1957 kl. 19 i Tekniska Föreningens i Finland lokal i Helsingfors. Förhandlingarna leddes av ordföranden, prof. Waldemar Jensen med undertecknad Falck vid protokollet. Närvarande var 34 personer.

§ 1. Ordföranden hälsade kvällens föredragshållare, prof. Helge Aspelund från Åbo, välkommen.

§ 2. Uppgifterna i styrelsen för år 1958 fördelades på följande sätt: ordförande fil.dr Tor Smedslund, viceordförande fil.mag. Magnus Alfthan, sekreterare fil.mag. Per Falck, övriga medlemmar: prof. Terje Enkvist, fil.dr Charley Gustafsson, prof. Waldemar Jensen, fil.mag. Olof Jernström, tekn.dr Gösta Silén och tekn.dr Jacobus Sundman.

§ 3. Redaktören, dipl.ing. Harald Nyberg, kassören, fil.mag. B. C. Fogelberg och arkivarien, dipl.ing. Anna Grönvik återvaldes. Likaså återvaldes revisorerna, fil.dr William Forsman och dipl.ing. Paul Ålander med apotekare, fil.mag. Holger Lönegren som suppleant.

§ 4. Budgetförslaget för år 1958 diskuterades. Medlemsavgiften höjdes till Fmk 600:—. Likaså höjdes funktionärernas arvoden och är de för år 1958 följande: sekreteraren Fmk 40.000:—, kassören Fmk 20.000:—, redaktören Fmk 20.000:— och arkivarien Fmk 10.000:—. Samfundet beslöt godkänna den av kassören uppgjorda budgeten.

§ 5. Konstaterades att Samfundets nye ordförande, fil.dr Tor Smedslund i Centralrådet för Finlands Kemister automatiskt kommer att ersätta den avgående ordföranden, prof. Waldemar Jensen. Till revisor i Centralrådet återvaldes Samfundets revisor, fil.dr William Forsman.

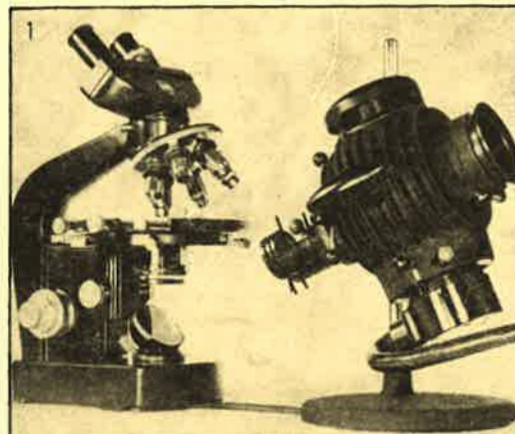
§ 6. Ordföranden meddelade att styrelsen beslutat tilldela prof. Arne Fredga bergsrådet Alfthans pris för år 1957, Fmk 20.000:—, för uppsatsen »Steriska effekter hos syntetiska växthormoner» (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 3—4, 1956). I samband härmed uttalade prof. Enkvist sin glädje över den goda standard uppsatserna i Meddelandena under det gångna året uppvisat.

§ 7. Prof. Helge Aspelund, Åbo, höll ett föredrag »Aktuellt om hormoner, ataraxiska och arterioskleroser». Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Enkvist och fil.lic. Enari. Ordföranden tackade prof. Aspelund för föredraget.

§ 8. Förevisades en av Farbwerke Hoechst A. G. utlånad smalfilm: »Die Forschung sichert unsere Zukunft.»

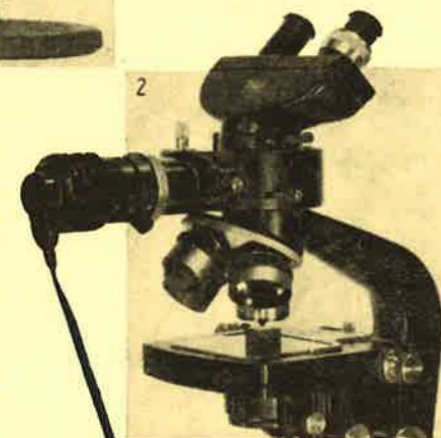
§ 9. Efter mötet följde samkväm.

in fidem
Per Falck, sekreterare



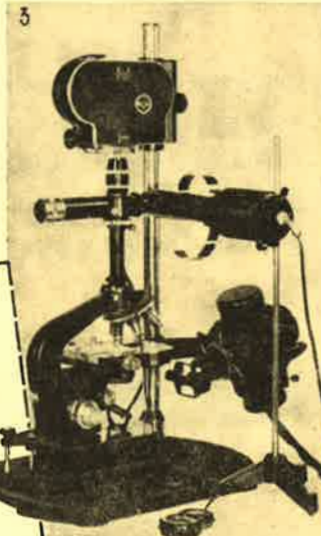
WILD
HEERBRUGG

Nya tillbehör för
**UNIVERSAL-
MIKROSKOPET**
WILD M20



1. Universal-mikroskoplampa:
med Xenon-brännare den idealiska belysningen (9000 stilb.) för mikrofotografi och mikrofilmning. Med kvicksilverbrännare (20.000' stilb.) för fluorescens etc.

2. Belysning för påfallande ljus:
Med ett handgrepp väljes hellfält, dunkelfält eller polarisation

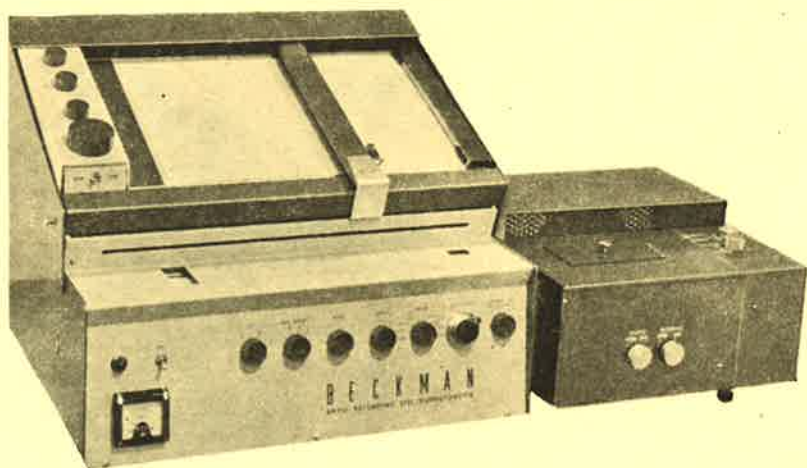


3. Kinotub:
Enkel och praktisk kontroll och justering av skärpan. Inbyggd fotocell. Inspiegling av märken och text.

Närmare upplysningar av WILDs
generalagent

A. ILMONEN Ab
Mikaelsg. 9 - Regeringsg. 17
Helsingfors, växel 14 577

Beckman registrerande spektrofotometer



Modell DK 2

- Kombinerat enkel- och dubbelstråleinstrument
- Mätområde 200—3000 m/ μ
- Fullständigt och noggrant spektra automatiskt
- Analyserna snabbt och bekvämt
- Elimineras tidsödande mätningar och uppritning av kurva



G. W. BERG & Co

Helsingfors - Fabiansg. 14 - Tel. 11 541