

ЗБІРНИК

МАТЕМАТИЧНО-ПРИРОДОПИСНО-ЛІКАРСЬКОЇ СЕКЦІЇ

Наукового Товариства імені Шевченка.

ТОМ XXXII. — ВИПУСК I.

РЕДАГУЄ

ПРЕЗІДІЯ СЕКЦІЇ.

SAMMELSCHRIFT

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-ÄRZTLICHEN SEKTION

DER ŠEVČENKO-GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN IN LWIW (LEMBERG)

BAND XXXII. — HEFT I.

REDIGIERT VOM

PRÄSIDIUM DER SEKTION.

У ЛЬВОВІ 1938.

Накладом Наукового Товариства імені Шевченка.

З друкарні Наукового Товариства імені Шевченка.

Зміст — Inhalt.

	Стр.
1. J. Bohačevskýj: Versuch einer allgemeinen Herleitung der Summenformel arithmetischer Progressionen beliebiger Ordnung.	1—10
2. І. Фещенко-Чопівський: Що треба розуміти під „кормованою металургією“? (J. Feščenko-Tschopivskýj: Was versteht man unter der s. g. geleiteten Metalurgie?)	11—18
3. Е. Перхорович: Досліди над здібністю металів та сплавів виповнювати форми. (E. Perchorovyč: Untersuchungen über die Gießbarkeit der reinen Metalle und der Doppeltlegierungen.)	19—27
4. Н. Сінгалеви́ч-Мазе́па: Про час відчитування реакції Кана на люес. (N. Sinhalevyč-Mazepa: Über die Ablesungszeit der Kahn'schen Reaktion.)	28—31
5. Н. Сінгалеви́ч-Мазе́па: Вплив температури на творення вторинних колоній у бактерій. (N. Sinhalevyč-Mazepa: Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Bildung von sekundären Kolonien.)	32—37
6. І. Фещенко-Чопівський: Новочасне гартування сталі та двоверстова купіль. (J. Feščenko-Tschopivskýj: Ueber die moderne Stahlhärtung im zweischichtigen Bade.)	38—45
7. Е. Вертипорох: Металі як каталізатори в органічній хемічній синтезі. (E. Wertyporoch: Metalle als Katalysatoren bei der organisch-chemischen Synthese.)	46—54



Versuch einer allgemeinen Herleitung der Summenformel arithmetischer Progressionen beliebiger Ordnung.

Es möge im Folgenden versucht werden, für arithmetische Progressionen beliebiger Ordnung eine gemeinsame Formel aufzustellen. Zu dem Behuf wird der Umstand benutzt, daß eine Summenformel für eine arithmetische Reihe k -ter Ordnung bei Vermehrung der Summe der n ersten Glieder um $(n+1)^k$ invariant bleiben muß, m. a. W. die Allgemeingültigkeit der betreffenden Formel für jedes beliebige n . Kommen wir von der genannten Tatsache als einer Forderung aus, so bekommen wir eine Reihe von Gleichungen, die wir durch Vergleichung der Koeffizienten der Entwicklung der entsprechenden Summe erhalten. Wir werden also auf gewisse Determinanten geführt, deren Untersuchung von entscheidender Bedeutung sein wird. Diese Determinanten werden zunächst für jedes rationale ganzzahlige k von endlicher Ordnung sein; sie werden also einen endlichen, und wie sich herausstellen wird, einen ganzen rationalen Wert haben.

Wir können voraussetzen, daß die Summe der n ersten Glieder einer arithmetischen Progression k -ter Ordnung $S(n^k)$ eine Entwicklung gestattet:

$$S(n^k) = 1^k + 2^k + 3^k + \dots + n^k = a_0 + a_1 n + a_2 n^2 + \dots \quad (I)$$

Diese Summe kann bei einem ganzen rationalen k offenbar nur einen endlichen ganzen rationalen Wert haben, die Entwicklung muß also mit einem gewissen, nicht unendlich fernen Gliede abbrechen. Außerdem wird die Entwicklung das Glied a_0 nicht enthalten, weil für $n = 0$ die ganze Summe, also auch die rechts stehende Entwicklung verschwindet.

Fassen wir hier die Koeffizienten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ usw. als Unbekannte auf, so liegt ein System von $(k+1)$ Gleichungen mit $(k+1)$ Unbekannten vor. Die Determinante des Systems ist:

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & \binom{2}{1} & \binom{3}{2} & \binom{4}{3} & \binom{k+1}{k} \\ 0 & 0 & \binom{3}{1} & \binom{4}{2} & | \\ | & & \binom{4}{1} & | & | \\ | & & & | & | \\ | & & & & | \\ 0 & & & & \binom{k+1}{1} \end{vmatrix} \quad (\text{V})$$

Wie man unmittelbar sieht, ist der Wert dieser Determinante dem Produkte der Hauptdiagonalglieder gleich, also für ganzes rationales k :

$$D = (k+1)! \quad (\text{VI})$$

Die Zählerdeterminanten D_{ai}

$$D_{ai} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \dots & 1 \dots & 1 & 1 \\ 0 & \binom{2}{1} & \binom{3}{2} & \binom{k}{1} \dots & \binom{k}{k-1} & \binom{k+1}{k} \\ 0 & 0 & \binom{3}{1} & \binom{k}{2} & \binom{k}{k-2} & \binom{k+1}{k-1} \\ 0 & 0 & 0 & | & | & | \\ & & \binom{i-1}{1} & | & | & | \\ & & 0 & \binom{k}{i-1} & \binom{i+1}{1} & | \\ & & | & | & 0 \diagdown & | \\ & & | & & | & | \\ 0 & 0 & 0 & \binom{k}{k-1} & 0 \dots \binom{k}{1} & \binom{k+1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & \binom{k}{k} & 0 \dots \dots 0 & \binom{k+1}{1} \end{vmatrix} \quad (\text{VII})$$

erhalten wir, indem wir die i -te Spalte der Determinante D resp.

durch 1, $\binom{k}{1}$, $\binom{k}{2}$ usf. ersetzen. Wie man unmittelbar sieht, stimmt die i -te Spalte mit der vorletzten bis auf das letzte Glied überein, wenn wir bedenken, daß $\binom{k}{k-1} = \binom{k}{1}$, $\binom{k}{k-2} = \binom{k}{2}$ u.s.w. Das letzte Glied der vorletzten Spalte ist 0. Dann lässt sich aber durch Subtraktion der vorletzten Spalte von der i -ten erreichen, daß alle Glieder der i -ten Spalte bis auf das letzte = 0, das letzte dagegen $\binom{k}{k} = 1$ wird. Der Wert dieser Determinante ist gleich

$$\begin{aligned}
 (i-1)! & \begin{vmatrix} 0 & \binom{i+1}{2} & \binom{i+2}{3} & \cdots & \binom{k}{k-i} & \binom{k+1}{k-i+1} \\ 0 & \binom{i+1}{1} & \binom{i+2}{2} & \cdots & \binom{k}{k-i-1} & \binom{k+1}{k-i} \\ | & 0 & \binom{i+2}{1} & \cdots & | & | \\ | & | & \diagdown & & | & | \\ 0 & & & & 0 & \binom{k}{1} & \binom{k+1}{2} \\ 1 & 0 & & & 0 & \binom{k+1}{1} \end{vmatrix} = \\
 & = (-1)^{k-i+1}(i-1)! \begin{vmatrix} \binom{i+1}{2} & \binom{i+2}{3} & \cdots & \binom{k}{k-i} & \binom{k+1}{k-i+1} \\ \binom{i+1}{1} & \binom{i+2}{2} & \cdots & \binom{k}{k-i-1} & \binom{k+1}{k-i} \\ 0 & \binom{i+2}{1} & \cdots & | & | \\ | & 0 & \diagdown & | & | \\ | & & & | & 0 & \binom{k-1}{1} & \binom{k}{2} & \binom{k+1}{3} \\ & & & & 0 & \binom{k}{1} & \binom{k-1}{2} \end{vmatrix} \quad \text{(VIII)}
 \end{aligned}$$

Denken wir uns nun die letztangeschriebene **Unterdeterminante** nach der ersten Spalte entwickelt, die weiteren **sukzessiven** **Unterdeterminanten** wieder nach der ersten Spalte u. s. f. so ist leicht einzusehen, daß sich zunächst der Faktor i einmal die weiteren, und zwar $(i+1)$, $(i+2)$, $(i+3)$... u. s. f. je zweimal der letzte, u. zw. $(k+1)$ wieder nur einmal vor die Determinante heben läßt, sodaß die Determinante D_{ai} schließlich den Wert erhält:

$$D_{ai} = (-1)^{k-i+1} (k+1)! (i+1) (i+2) \dots k \cdot D_{k-i+1} \quad \text{(IX)}$$

wobei zur Abkürzung

$$\Delta_{k-i+1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2!} & \frac{1}{3!} & & \frac{1}{(k-i+1)!} \\ 1 & \frac{1}{2!} & & \\ 0 & 1 & \frac{1}{2!} & \\ & \diagdown & \diagdown & \\ & & & \frac{1}{3!} \\ & & 0 & 1 & \frac{1}{2!} \end{vmatrix} \quad (\text{IXa})$$

gesetzt werden möge.

Setzen wir der Vollständigkeit halber

$$\Delta_0 = 1, \quad \Delta_1 = \frac{1}{2!} \quad (\text{IXb})$$

so gilt für die Determinanten Δ_ν die Rekursionsformel

$$\Delta_\nu = \frac{1}{2!} \Delta_{\nu-1} - \frac{1}{3!} \Delta_{\nu-2} + \frac{1}{4!} \Delta_{\nu-3} - \dots + (-1)^\nu \frac{1}{\nu!} \Delta_0 \quad (\text{X})$$

die mit der Entwicklung nach der ersten Zeile gleichbedeutend ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt:

$$\Delta_\nu = \frac{3 \cdot 4 \dots \nu \cdot \Delta_{\nu-1} - 4 \cdot 5 \dots \nu \cdot \Delta_{\nu-2} + \dots + (-1)^\nu \Delta_0}{\nu!} \quad (\text{Xa})$$

Die Formel (IX) gilt nicht mehr für D_{a_k} und $D_{a_{k+1}}$. Für diese beiden Fälle gelten vielmehr die Formeln

$$D_{a_k} = (k-1)! \left[k(k+1) - \binom{k+1}{2} \right] = \frac{1}{2} (k+1)! \quad (\text{XI})$$

$$D_{a_{k+1}} = k! \quad (\text{XIa})$$

Im Falle $k=1$ gelten also nur die Formeln (XI) und (XIa). Im Fall $k=2$ kommt dagegen schon bei D_{a_1} die Formel (IX) zur Geltung. Die Summen $S(n^k)$ lassen sich also leicht berechnen, sobald Determinanten Δ_ν einmal berechnet sind. Auch für die einfachsten Fälle $k=1$, $k=2$ und $k=3$ sind die bekannten, sonst gewöhnlich auf anderem Wege erhaltenen Formeln, nach dem angegebenen Prinzip auch ohne Kenntnis der Determinantentheorie leicht ableitbar, und es kann m. e. die angegebene Methode auch an der Schule gebracht werden.

Stryj, 28. März 1938.

QUELLEN UND NACHSCHLAGEWERKE:

- Jak. Bernouilli: Ars conjectandi 1713. S. 96.
 L. Euler: Institutiones calculi differentialis Bd II. 1755 § 122.
 Id: Introductio in analysin infinitorum. Lausannae 1748. Kap. 9 u. 10.
 Ohm, in Journal f. reine u. angew. Math. Jhg 1840. Bd 20. S. 11.
 J. C. Adams: ibid. Bd 85, Jhg 1878.
 L. Saalschütz: Vorlesungen über die Bernoullischen Zahlen. J. Springer: Berlin 1893.
 J. Kn. Puzyna: Teorya funkcyj analitycznych t. II. S. 99 dd.
 A. Berger: in Acta mathematica Bd 14 SS. 225—232.
 G. Frobenius, in Sitzungsber. d. Berl. Ak. d. W. 1910 SS.: 809—847.
 Dr. Konr. Knopp: Theorie und Anwendung der unendlichen Reihen. — J. Springer: Berlin 1922.
 N. Nielsen: Traité élémentaire des nombres de Bernoulli. — Gauthiers-Villars, Paris 1923.
 Dr. Ludwig Bieberbach: Differential u. Integralrechnung Bd II. Integralrechnung SS. 103—109.



ПРОФ. ДР. ІНЖ. І. ФЕЩЕНКО-ЧОПІВСЬКИЙ.

Що треба розуміти під „кермованою металургією“?

В 1922. році американський металознавець Mc Quaid звернув увагу на те, що два витопи м'якої сталі того самого хемічного складу після навуглювання виказують неоднакову глибину цементації та неоднаковий вигляд поверхневої (надефектоїдальної) верстви нацементованого шару.

Дальші досліди над такими явищами аномальности виказали, що обидва матеріали відрізняються поміж собою розмірами природних австенітичних зерен, і що дрібнозерниста сталь має так звану „анормальну“ будову. Її відокремленість полягає на тім, що включення цементиту є переважно скоагульовані, мають кулькову форму, та ферритичну обвідку. Така сталь є мілкогартівна й невразлива на температури гартування. Зате грубозерниста сталь має „нормальну“ будову, т. з., її перліт має „плиткову“ будову, а плити цементиту не такі схильні до коагуляції. Такі сталі є глибоко гартівні, вони чулі на перегрів, т. з. мають нешироку засяжність температур правильного загартування.

Сталі дрібно та грубозернисті з однаковим хемічним складом мають ще й багато інших відмінних прикмет — переважно фізичної натури. Знаємо, наприклад, що твердість, міцність, пливкість і пружність майже не залежать від розміру природних австенітичних зерен, хиба, що зерна будуть із крайніми числами! Видовження, особливо звуження виявляють виразнішу залежність. Ударність і границя втоми є в значному степені залежні від розміру природного австенітичного зерна.

Дрібнозернисті сталі виказують всяк раз більшу ударність, вищу границю втоми, більше звуження, і тим самим більшу ціпкість. Вони не такі схильні до старіння і крихкості вижарювання, при гартуванні не такі чулі на „риси“ гартування, не такі схильні до витвору „флюокенів“, не такі чулі на явища викривлювання в часі гартування та легше поліруються. Зате

грубозернисті сталі виявляють на 10—20 % більшу обрібність на автоматах, менше куйні в кузні і після загартування не виказують мягких (трооститових) плям на поверхні. Сталі з дрібним австенітичним зерном починають видовжуватися (повзти) при трохи вищих температурах, ніж сталі грубозернисті. Зате ті останні виявляють повільніше темпо зросту видовження при зрості температур оточення.

Для вияву ступеня природної зернистости, використовуємо переважно знормалізовану А. С. Т. М. пробу Mc Quaid-Ehna, себто, навуглюємо пробу в карбуризувальній мішанці (60 % деревного вугілля + 40 % Ba CO_3) протягом 8 годин у температурі 925° (930° C). В часі такої цементації вугіль розпускається в австеніті, дифундує, а надмір розпущеного вугля виділюється на границях природних австенітичних зерен та зміцнює відокремінність природних, уже існуючих границь.

Річ ясна, що кожна цементація, в якій цементівний первень (вугіль, кисень, азот, сірка й т. п.) має обмежену розпускальність у залізі та якого границя розпускальності швидко зменшується в міру спаду температури, годиться до того, щоб викликати природні границі та виявити ступінь зернистости сталі. Цим шляхом ішов П. Герасименко, опрацьовуючи свою вдатну методу швидкого визначення ступеня природної зернистости сталі¹⁾. Первень надмірно розпущений у залізі в часі цементації, в міру спаду температури випадає в формі хемічної сполуки (Fe_3C , Fe_3O_4 , FeN і т. п.) на границях природних зерен австеніту та випуклює ці границі.

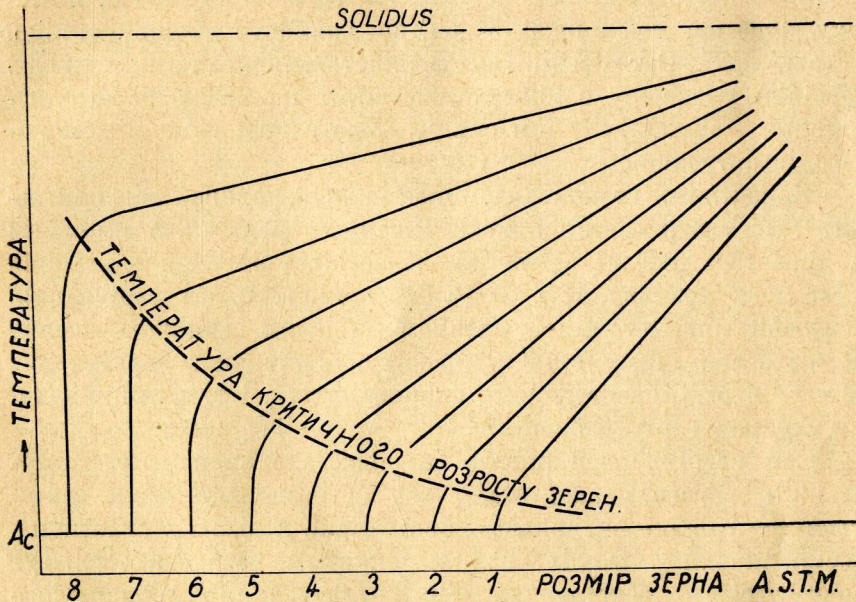
Методика визначення природного зерна австеніту не є докладно устаткована, бо досі ми не знаємо дійсної залежності перебігу альотропової переміни від розміру австенітичного зерна. Знаємо лише, що швидкість переміни є у відворотній пропорції до розміру природних зерен австеніту. Хоч австенітичне зерно не стає й всяк раз зростає, коли тільки цьому сприяє температура оточення (відповідно висока) та час пробування в температурі, то дідичність все дає себе відчутти. Коли ми шляхом пластичного переробу на гаряче (вальцюючи, чи куючи) перемінімо сталь із грубим природним зерном на сталь дрібнозернисту, то одержане таким чином штучно дрібне австенітичне зерно легко розростається, наскільки таку сталь поставимо у відповідні умови.

¹⁾ Технічні Вісти, 1937. ч. 4, стор. 9—10, та ч. 5. стор. 8—9.

В році 1933. американське товариство для дослідів над матеріалами (A. S. T. M.) опрацювало класифікацію вуглевих сталей за їх природними зернами. В цій класифікації є 8 клас, у котрих промір зерен вагається від 0.0254 до 0.28 mm.

Практика має змогу, відповідно до потреби, або звужити цю класифікацію (напр. до 3 клас: грубо —, середньо — і дрібнозернисті сталі) або поширити.

Коли заведено контролю природнього австенітичного зерна, то це значно поліпшило рівень пересічного Мартенівського виробництва в Америці. Це так сильно причинилося до піднесення



якості чисто-вуглевих сталей, що в багатьох відповідальних конструкціях можна було заступити стопові (ніклеві) сталі сталями чисто вуглевими з регульованим зерном.

Проблема „природнього“ австенітичного зерна торкається головно його тривалості та здібності швидко чи власне повільно розростатися в високих температурах. Природнє австенітичне зерно в температурах A_{c3} незмінно зростає, цей природний розріст практично-нулевий у сфері тривалості (див. схему на рис.). Сфера тривалості ширша для дрібнозернистих сталей і вузча для грубозернистих. Але ж дрібнозернисті сталі, переступивши критичну сферу тривалості супроти розросту, втрачають свою відпорність на розріст, збільшують темп розросту і швидко

переміняються на грубозернисті сталі. На всякий спосіб форма цементиту, в якій він виступає в будові зерен перліту (кульковий чи плитковий), стан „нормальности“, чи „анормальности“ рішають про швидкість альотропової переміни, і про остаточний вислід гартування (мілке, чи глибоке)! Стан ферриту має теж свій вплив. В добрих автоматових сталях феррит повинен бути досить крихкий, щоб стружки легко ламалися й легко відходили від ножа.

Мілко гартівні (дрібнозернисті) сталі відзначаються утрудненою дифузійною здібністю для вугля (карбіди трудніше розпускаються). Це є причиною нерівномірного розкладу вугля по цілому просторі поодиноких зерен, що викликає менший ступінь загартування. Зате сталі грубозернисті виявляють для вугля, (карбідів) улекшену здібність дифузії, і це доводить до однороднішого австеніту й тим самим — до глибшого й рівномірнішого загартування.

Присутність стопових домішок сильно впливає на „плитковість“, чи власне ступінь зкоагулювання цементиту, й тим самим на характер дифузії вугля та на легкість випадання карбідів із твердого розчину, т. з. — на остаточний вислід гартування. Оперуючи прикметами та складом стопових домішок можемо одержати цілу гаму сталі з різною австенітичною зернистістю себто — з різними ступенями анормальности, і тим самим з різним ступнем гартувальности.

Сам ступінь зернистости не рішає ще вповні про гартувальність обговорюваної сталі, хоч грубозернисті сталі гартуються все глибше як дрібнозернисті сталі, де беручи практично, карбіди ніколи у твердін розчині дочиста не розпускаються. Тут рішає легкість повставання перед гартуванням однородного твердого розчину та ступінь стоповости сталі. Ступінь австенітичної зернистости в сталях узалежнений від висоти поверхневої напруги на границях поодиноких зерен. Свобідна поверхнева енергія, т. з. добуток поверхневої напруги і поверхні зерна, змагає до зменшення. Це можна досягнути передовсім тоді, коли поверхня зерен збільшується. Це значить — поодинокі зерна мають природний нахил до розросту, який більшає в умовах збільшеної атомової рухливости, себто, в підвищених температурах. Подруге, присутність капілярно-активних субстанцій на границях зерен із найменшою поверхнею (змінячі, стабілізатори) теж енергійно понижує поверхневу напругу, й тим самим понижує змагання поодиноких зерен до розросту, знечулює сталі на перегрів, т. з. стабілізує ступінь зернистости. Потрібна для

цієї мети кількість стабілізатора дуже мала, вона не повинна переступати певної оптимальної кількості. Збільшуючи кількість капілярно активних субстанцій на границях австенітичних зерен понад означене оптимум, ми зменшуємо когезію, й через це сталь стає крихка. Для того потрібно, щоб перед змінюванням сталиво було відповідно вироблене, і надмір продуктів стабілізації своєчасно усунений.

Ідеалом відливачів сталі було тай в — опанувати перебіг витопу сталі в такому ступені, щоб одержати сталь із означеним наперед складом і прикметами, щоб відпала потреба остаточного „маркування“ або „кваліфікації“ сталі *post factum*.

Головною чинністю „кермованої металургії“ в змінювання. Суть змінювання полягає в тому, що, додаючи до пливкої сталі означену кількість змінювача, витворюємо в сталі, яку приготавляють до зціпеніння, певну кількість зціпенілих уже осередків кристалізації. Змінювач лучиться з киснем, чи азотом або вуглем та витворює продукти змінювання (окиси, азотки, карбіди). Ці виділини витворюють у сталі, що має сціпеніти, щось подібне до мряки, рівномірно розсіяної по цілому просторі пливкої сталі. Ця мряка у пливкому металі не розпускається. Густота та ступінь скроплення мряки збільшується в міру того, як зближається хвилина ціпеніння. В часі ціпеніння надмір мряки відсовується на границі зерен та витворює щось наче скелет, який усталює розміри природної зернистости австеніту.

До дрібнозернистого зціпеніння можна дійти різними шляхами. Найпростішим — коли перегріти сталеву купіль приблизно 200° С понад температуру ціпеніння, а потім охолодити пливку сталь до температури зближеної, але трохи вищої від температури ціпеніння. По-друге — спеціально відкислюючи пливку сталь, напр. способом Herty. В обох випадках, чи внаслідок пониженої розpusкальности, чи внаслідок зворотного перебігу деяких фізико-хімічних реакцій: $\text{жужіль} \rightleftharpoons \text{металь}$, витворюємо „мряку“ або критичне розпорошення продуктів акції „змінювання“, що тягне за собою дрібнозернисту будову. Надмір „мряки“ по закінченні ціпеніння відсовується на границі поодиноких зерен та витворює „барвр“ з капілярно активних „чужих“ субстанцій.

Здавна знані способи викінчувати витопи сталі в електричних (дугових) печах під „білим“, чи „карбідичним“ жужлем. Такі сталі визначаються найбільшою чистістю. Наслідком процедур, випробуваних довгими десятиліттями, одержуємо дійсно високо-кваліфіковані сталі. В таких випадках ми змагаємо до

того, щоб перед ціпенінням досягнути стан дисперсійного розпорошення зложених продуктів відкислювання і рафінації й тим самим нормуємо розміри та величину природних австенітичних зерен, що витворюються саме в часі ціпеніння сталі.

Отак приходимо до висновку: кожний пливкий металевий стоп „готовиться“ до ціпеніння. Наслідок такої підготовки буде — присутність дисперсійного розпорошення „чужої фази“ т. зв. продуктів змінювання. Критичне розпорошення спричинює дрібнозернисте ціпеніння. Кожна даліше посунена коагуляція „чужих“ фаз (поза критичним розпорошенням!) — оскільки продуктів такої коагуляції не усунено з металевої купелі, а вони залишилися у постаті „занечищення у зціпенілому стопі — шкідлива й небажана, бо вона ослаблює метал.

Світова практика останніх років виявила, що куди простіший і певніший спосіб — змінювати сталь безпосередно в ковші, та що змінювачами можуть бути: глини, ванад, титан, чи синтетичний жужель із великою здібністю сполучуватися з окисами заліза. Попереднє посереднє діяння білого, чи карбідичного жужля сумується з безпосереднім діянням додаваних до пливкої сталі (в ківші) змінючів, а вплив цього останнього може доповнити недостатнє діяння першого.

Реакційна здібність субстанцій, що між собою реагують, залежить від ступеня дисперзії; вона тим більша, чим розмірно більший був ступінь дисперсії. Присутність дисперсійного розпорошення чужої фази влекшує та прискішує хід фізикохімічних реакцій, тому що збільшуються поверхні фаз, які реагують, і тим самим зміцнює інтенсивність тих реакцій, які часто без зовнішніх впливів починаються куди раніше ніж передбачувалось, на основі стехіометричних рівнянь. Дійсну роль дисперсійних субстанцій у часі ціпеніння сталі можна пізнати, коли знаємо ступінь розпускальности продуктів змінювання у пливкій сталі, та її змінність у міру понижування температури і ступінь розпускальности цих продуктів у ціпкій сталі.

Багато шляхотніших прикмет одержуємо впроваджуючу до сталі стоповий додаток. Використовуючи операцію „змінювання“, можемо звичайній вуглястій сталі дати шляхотніші фізичні (механічні) прикмети, а в деяких випадках — можемо невдалу сталь рятувати. Подібно, як у стопових сталях стоповий первень знаходиться в твердому розчині в стані, зближеному до дисперсійного розпорошення, так і критичне розпорошення неметалічних фаз (продуктів змінювання, відкислювання, відгазовування й т. п.) визначає той чи інший ступінь австенітичної зернисто-

сти, і тимсамим — деякі фізичні прикмети розгляданої сталі. Одержуємо сталі з тимсамим хемічним складом, але ж вони відрізняються не тільки характером розросту природних австенітичних зерен під впливом температури, не тільки здібністю загартовуватися на більшу або меншу глибину, не тільки ефектом загартовування (твердістю!), але й різним ступенем чужості на перегартування, пересувом зарисів кружкості і на зимно, і на гаряч, відмінною відпорністю на змінні та довготривалі обтяження, різним реагуванням на плястичні деформації на зимно, й на гаряч і довгою низкою інших фізичних і хемічних властивостей.

Сталі з реґульованим австенітичним зерном можуть заступати в багатьох випадках дорожчі стопові сталі.

Цією дорогою находимо розв'язання, бодай частинно, такої актуальної тепер проблеми — надолужних сталей (Ersatzstoffe) для хромопівклевих та чисто півклевих сталей, де сутнім стоповим додатком є дорогий імпортований (для середньої Європи) нікель. Однак конструктор не повинен забувати, що надолужна матерія здебільша не дорівнює випробованам стоповим домішкам спеціальних сталей, які з найбільшою й собі властивою певністю підносять і зміцнюють якусь головну (пошукувану) властивість, таку важну й таку потрібну для даної частини конструкції.

Новочасна металургія змагає до перебудови сутніх процесів витоплювання металів та металічних стопів у тім напрямку, щоб остаточний вислід унезалежнити від тої природної повільности, з якою відбувається дифузія — цей підставовий процес більшости металургічних реакцій, щоб прискіпити хід використання у промисловості фізико-хемічних реакцій та пересунути їх оптимум у найкорисніший бік! „Кермована металургія“ подає методу (змінювання), яка дозволяє у значній мірі здійснити мрії й часто безплідні заходи практиків-сталівників.

Спільно із своїми студентами нам довелося сконтролювати низку висновків американських учених, перевірити придатність цих висновків для середньо-європейських умов праці та перевести синтезу підставових процесів кермованої металургії. Висліди наших дослідів вже частинно опубліковані, а частинно у друку. Вивчення цієї проблеми й дорогою дослідів і студіями літератури дозволили виробити свій погляд на суть цієї епохальної проблеми, що є в цьому короткому викладі подано.

ЛІТЕРАТУРА

1) І. Феценко-Чопівський: „Co należy rozumieć przez metalurgję kierowaną, jaki jej cel i sposoby zrealizowania praktycznego“, „Hutnik“, 1936, str. 133/43.

2) І. Феценко-Чопівський та інж. А. Калиński: Podstawy teoretyczne i metody współczesne tzw. metalurgji kierowanej“, „Hutnik“, 1937, str. 41/54, ref. Stahl und Eisen 1937. I. str. 355/6.

3) І. Феценко-Чопівський та інж. А. Калиński: Regulacja wielkości ziarn austenitu a własności fizyczne stali, „Przegląd Mechan.“ 1936. str. 427/42, referaty Stahl und Eisen 1936. I. str. 1194 i Journ. Iron and Steel Inst. 1937. I.

4) І. Феценко-Чопівський та інж. Т. Palmrich: Wpływ czasu odlewania na wielkość ziarn austenitu stali martinowskiej zmienionej w kadzi różnymi dodatkami glinu, „Hutnik“, 1937 str. 293/304, скорочення — Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1937/38 N 8. стор. 405/8.

5) І. Феценко-Чопівський та інж. А. Stanisławski: Poszukiwanie najlepszych warunków cementacji przy określaniu pierwotnej wielkości ziarna austenitycznego za pomocą próby Mc Quaid-Ehn-a „Hutnik“ 1937, str. 305/17, скорочена „Archiv für das Eisenhüttenw.“, 1937/37 N 6. стор. 287/92.

6) І. Феценко-Чопівський та інж. Szczepański: Wpływ przeróbki plastycznej na gorąco na ziarnistość pierwotną stali węglowej, Hutnik“, 1938 стор. 66/80.

7) І. Феценко-Чопівський та інж. А. Калиński: Wanad w stali, „Hutnik“, 1938 стор. 101/116



Досліди над здібністю металів та стопів виповнювати форми.

Наскільки тепер конструктор, чи будівничий має до розпорядження цілу низку дослідних метод, що уможливають йому означити питомі прикмети матеріалів, з яких користує, настільки виливач у багатьох випадках не має ще устаткованих способів, щоб оцінити деякі потрібні йому прикмети матеріалів, які він продукує.

Одна з важніших прикмет металів і стопів, із точки погляду виливача, це прикмета, яку в французькій мові називають „coulabilité“, англійській „castability“, в німецькій „Giessbarkeit“, а яку я назвав би „відливність“, хоч цей термін не цілком докладно віддає вищеподані назви. Під цією назвою — відливність, розумімо властивість матеріалу до докладного виповнювання форми, розуміється, матеріалу у стані розтопленому, пливкому.

Dr. Irmann вище здефінійовану властивість називає текучістю, а відливністю зве здібність металю у пливкому стані докладно виповнювати форми, при чому водночас одержуємо здоровий відлив, без внутрішніх напруг та виливарських помилок із рівномірними і високими властивостями механічними і фізичними.

Дефініція dr. Irmann-а торкається не лишень питомих прикмет самого металю, але лучиться з цілою низкою зовнішніх чинників, що в цьому випадку грають засадничу роль; тимто ми прийняли за підставу подану раніш дефініцію.

Метода.

Устаткованої методи для pomірів відливности металів ще немає, хоч самі досліди почато вже з кінцем минулого століття. З відомих нам метод вибрано методу, що запевнює найбільшу однастайність вислідів, опрацьовану проф. L. Guillet — і A. Portevin-ом.

Для дослідів відливано спіраль з трапезоїдальним перерозом; довжина відливої спіралі в мірилом відливності. Щоб забезпечити однакову швидкість охолодження, при всіх помірках форму виконано постійну (т. зв. кокілю) з сірого чавуна; щоб забезпечити перед нерівним допливом і заколотами вливаного струму металю, в долішній частині форми додано збірник впливовий, а в горішній закріпний. Для рівномірнішого допливу металю до спіралі сполуки між збірниками прикривано віддільним ніклевим дзвоном, який усувано по наповненні закріпного збірника розтопленим металем. Важно, виконуючи поміри, зберігати постійну високість металю в закріпному збірнику, та з огляду на короткотривалість досліду й потребу досягнути якнайрівномірніше виповнення форми, занехано доповнення закріпного збірника металем у часі заливання, тим більше, що різниця рівнів до й після виповнення спіралі не була значна.

Приймаючи форму тривалу (чавунну), ми мусимо рахуватися з тією хибю, що в ряд стопів, які використовують лише у відливах до форми з піску, тимто поміри відливності цією метою, яку ми прийняли в цьому випадку, не можуть бути міродатні. Таксамо не можна робити цією метою помірив відливності металів високотопних. Матеріали топлено в опорівій електричній печі; поміри температур виконано термпарою хромель-алюмель.

Висліди дослідів.

Досліджено низку чинників, що впливають на відливність а) хемічний склад

Досліди виконано над низкою стопів цина-олово (Sn—Pb) і цина-цинк (Sn—Zn); їх висліди подано в табличках I. і II.

Табличка I.

Стопи Sn — Pb.

Висота відливу $H = 120 \text{ м/м}$

Температура перегріву $T = 100 \text{ і } 150^\circ \text{C}$

		$\wedge \text{ м/м для}$		Уваги:
%Sn	%Pb	$T = 100^\circ \text{C}$	$T = 150^\circ \text{C}$	
99.3	0.7	255	420	
96.5	3.5	130	180	хемічний склад відповідає розчинові граничному постійному
85.5	14.5	140	175	
62.8	37.2	233	290	хемічний склад відповідає приблизно евтектиці
45.0	55.0	100	185	
15.2	84.8	95	190	хемічний склад відповідає приблизно розчинові граничному постійному.
0.2	99.8	275	360	

Табличка II.
Стопи Sn — Zn

Висота відливу $H = 170 \text{ m/m}$

Температура перегріву $T = 50 \text{ і } 100^\circ \text{C}$

		$\Delta \text{ m/m}$ для		
% Sn	% Zn	$T = 50^\circ \text{C}$	$T = 100^\circ \text{C}$	
100	—	394	410	
98.46	1.5	145	180	
97.35	2.6	—	155	
92.54	7.42	234	—	
90.58	9.41	—	286	} хемічний склад відповідає при- близно евтектиці.
89.39	10.6	258	—	
70.84	29.10	—	165	
69.70	30.25	95	—	
41.78	58.22	115	—	
34.10	65.79	—	150	
—	100.00	270	363	

Під „висотою відливу“ я розумію високість горішньої площі розтопленого металю в закріпному збірнику над рівнем спіралі у хвилині, коли підняти дзвін, мірену в m/m , означену як H .

Температура перегріву є різницею температури відливу розтопленого металю й температури його зісталення в ступенях Цельзія, означена як T .

Відливність Δ мірена в міліметрах є довжиною відливної спіралі й подана в табличках I і II у третьому і четвертому вертикальному шарку.

Як виходить із наведених вислідів, найбільшу відливність мають чисті метали та стопи із евтектичним складом, зате мінімум припадає на постійні гряничні розчини. Особливо низку відливність мають ті стопи, які творять розчини постійні, і при яких є велика віддаль між liquidus-ом і solidus-ом.

Наприклад, коли чиста цина (Sn) має при $H = 120 \text{ m/m}$, $T = 150^\circ \text{C}$, $\Delta = 420 \text{ m/m}$ а чисте олово (Pb) — $\Delta = 360 \text{ m/m}$, стоп евтектичний (37.2 % Pb і 62.8 % Sn) має $\Delta = 290 \text{ m/m}$, то стоп із складом 84.8 % Pb і 15.2 % Sn, який відповідає постійному розчинові, має Δ тільки 190 m/m . Коли візьмемо відсотково, приймаючи відливність Sn = 100 %, то будемо мати для Pb = 85,8 %, для евтектичного стопу — 69 %, а для розчину постійного — 45 %. Залежно від хемічного складу стопу одержуємо відмінну форму спіралі. При евтектичних стопах метал пливе у спіралі повною течією; гряничні розчини та мішанини виповнюють спіралю

перекроєм, що по ступневі зменьшується; зате чисті метали виповнюють спіралю не повною течією, але частинною.

Потрійні евтектики виказують вищу відливність від подвійних евтектик. Цю прикмету використано вже в виливарстві; наприклад, до стопу *antycorodal* через додаток 0,2% Sb, який доданий у такій кількості не впливає шкідливо на механічні властивості, осягнено значне поліпшення відливності із 360 *m/m* на 650 *m/m*, себто піднесено на 83% початкової відливності. (Досліди Zeegledera і Irmanna). Щодо хемічних сполук, яких ми не досліджували, то, як ствердили Bastien і A. Portevin, вони мають високу відливність.

Слід зазначити, що вплив хемічного складу в головній мірі проявляється в характері ходу кристалізації, який є вирішним чинником відливності.

б). Температура металю.

До дослідів узято чисті метали — цинк (Zn) і олово (Pb).

Табличка III.

Цинк. Zn = 99.5% Pb = 0,4%.

H = 150 *m/m*.

Температура відливу °C	450	500	550	600	650
Відливність $\wedge$ в <i>m/m</i>	171	248	302	356	380

Табличка IV.

Олово. Pb = 99,5% H = 50 *m/m*

Температура відливу °C	350	375	400	425	450	
Відливність $\wedge$ в <i>m/m</i>	290	220	231	233	239	
Температура відливу °C	475	500	525	550	575	600
Відливність $\wedge$ в <i>m/m</i>	246	254	263	269	273	284

Як видно з цих чисел, відливність чистих металів є просто пропорціональна до зросту температури, при чому кут нахилу для простої $\wedge = f(T)$ є для даного металю характеристичний.

Таксамо виконано поміри відливності стопу цини з оловом (Sn — Pb) з евтектичним складом у залежності від температури відливу.

Табличка V.

Евтектичний стоп зі складом 62,8% Sn і 37,2% Pb з темп. топлivosti 183,3°C.

H = 120 *m/m*.

Температура відливу °C	Ступень перегріву °C	Відливність Δ в m/m
283,5	100	223
333,0	150	290
483,5	300	415

Як видно з тб. V, евтектичний стоп має відливність, яка росте пропорціонально з температурою перегріву.

Таксамо досліджено промисловий стоп алюмінія з кремем і міддю т. зв. мідяний сілюмін; висліди подає табличка VI.

Табличка VI.

Хемічний склад: Si = 12,65 %; Cu = 0,85 %; Mn = 0,15 %;
Fe = 0,50 %; Al-решта; Темп. топл. 578 °C

H m/m	Температура відливу			
	650 °C	700 °C	700 °C	750 °C
126	110	188	155*	200
145	140	201	201*	215
160	188	236	250*	305

Відливність стопу росте з температурою відливу, $\Delta = f(T)$ в формі дуже лагідної кривої, оберненої вглиб до координати температур. При більшому H криві мають правильний хід.

В одній із наших попередніх праць (про відлив деяких алюмінієвих стопів і проби їх модифікації) ми обговорили вплив т. зв. процесу модифікації на властивості сілюміну. Досліди, виконані над впливом модифікації на відливність сілюміну з міддю, виказали, як подає тб. VI, що вплив цей дуже незначний. Крива $\Delta = f(H)$ виявляє стрімкіший нахил при більших вартостях H для модифікованого сілюміну.

в). Температура форми.

Зі зростом температури форми відливність росте і змагає до того, щоб досягнути безмежно велику вартість, коли температура форми досягає температуру рівну температурі топливості металю, що його розсліджуємо. Опори, які ставить форма пливковому металеві, переборе тиск металю в формі.

г). Тиск металю.

Тиск виконує стовп металю, який маємо понад рівнем спіралі з хвилиною, коли форма залита.

*) Поміри торкаються модифікованого сілюміну, поміри, не означені хрестиками — до немодифікованого сілюміну. Модифікацію переведено в температуру 750°C мішаниною Na Cl і Na F в кількості 3,5% ваги стопу.

Досліди показали, що вплив тиску значний, і що із зростом тиску відливність росте до нього пропорціонально.

Наприклад, для чистого цинку (Zn) при температурі відливу 520°C і висоті відливу 170 m/m , відливність була 365 m/m , коли ж висоту відливу (а через те й тиск) зменшено до 150 m/m , відливність спала до 270 m/m . Таксамо цинк, відлитий в температурі 470°C , дав при $H = 170\text{ m/m}$, $\Delta = 230\text{ m/m}$, а при $H = 150\text{ m/m}$ лишень $\Delta = 200\text{ m/m}$. В відношенні сіллюміну, як видно з таблички VI, $\Delta = f(H)$ є теж пропорціональна до статичного тиску; відливність зміниться в формі кривої, зверненої вглиб до координати високости відливу, при чому, як і при $\Delta = f(T)$, при більших височинах відливу нахил є стрімкіший. Про вплив модифікації на відливність була мова вище.

г). Перетоп.

В виливарстві дуже часто мусимо перетоплювати стопи, чи то через те, що одержали непевний, браковий відлив, чи з огляду на помилки в хемічному складі, полишаючи вже ко-нечність перетопу вливів та закріпних каналів. Тимто і вплив перетопу на всі прикмети стопу мусить бути докладно устале-ний. Вплив перетопу на відливність залежить головно від того, як той перетоп перепроваджено. Коли не допущено до окису матеріялу, чи то усунено окиси, тоді відливність зміни не зазнає. Коли ж перетоп вести так, що окис буде, тоді це собою потя-гає виразне погіршення відливности. Досліди з чистим цинком (Zn) і зі стопом зі складом $62,8\%$ Sn і $37,2\%$ Pb потвердило сказане вгорі.

Табличка VII.

Вплив кількарязового перетопу на стоп зі складом Sn=62,8% Pb = 37,2%. Температура відливу 283° , ступень перегріву $T = 100^{\circ}\text{C}$; висота відливу $H = 120^{\circ}\text{C}$.

Чергове число перетопу	Відливність Δ в m/m
1	233
2	232.5
3	205
4	227.5
5	206
6	238

д). Інші чинники.

При дослідах над відливністю треба ще брати під розвагу такі чинники:

I. поверхня форми впливає дуже виразно на відливність; коли покрити її верствою, що ізолює металеву форму від сутуки з формою, відливність буде вища; коли ж поверхню допровадити до стану, який сприяє відпровадженню тепла, тоді відливність меншає.

II. перекрій і виміри форми,

III. закріплення форми металом,

IV. відпровадження газів із форми.

V. матеріал, з якого виконано форму.

Ці чинники в нас були сталі, і дослідів над їх впливом не перепроводжувано. Особливо важний чинник останній, бо у практиці форми виконуємо з піску з різними фізичними й мінералогічними властивостями.

Заки приступимо до теоретичних міркувань, зазначимо, що завдяки залежності відливності від температури перегріву, поміри відливності у практиці можна обмежити кількома, означуючи інші вартости методом нарисною, яка дає цілком задовільні висліди.

Теоретичні уваги.

Досі існує одно теоретичне розуміння відливності, подане Bastien'-ом і A. Portevin'-ом, доповнене пізніше Courthy'-м. Згідно з ними відливність є простою функцією перегріву стопу. Коли означимо температуру відливаного металю Θ , а T_c температуру його зістелення, то перегрів означимо як $\Theta - T_c$. Довжина спіралі Δ змінюється пропорціонально до середньої температури кокілі Θ_m і зворотно пропорціонально до $T_t - \Theta_s$, при чому Θ_s є початковою температурою кокілі.

$$\Delta = k \frac{\Theta_m}{T_t - \Theta_s}$$

причому k є сучинником пропорціональності.

Середня температура форми Θ_m підноситься з підносом $\Theta - T_t$, і то тим більше, чим більше питоме тепло металю (c) та його питомий тягар (d).

Θ_m росте теж у залежності від захованого тепла зістелення L .

Тоді

$$\Delta = k \cdot d \cdot \frac{[c (\Theta - T_t) + L]}{T_t - \Theta_s} = \alpha \frac{cd (\Theta - T_t)}{T_t - \Theta_s} + \beta \frac{Ld}{T_t - \Theta_s}$$

при чому сучинники α і β залежать від дальших чинників: виміру і роду форми, умов заливу (високооти відливу, способу закріплення), віскоза металю.

Розглядаючи рівняння, доходимо до того, що

- 1) $\wedge$ як $f(\Theta_s)$ є рівнобічною гіперболою
- 2) $\wedge$ як $f(\Theta - T_t)$ є лінією простою, що її нахил залежить

від питомого тепла пливкого металю $\alpha \cdot \frac{cd}{\Theta - T_t}$, а координати від захованого тепла зісталення $\beta \cdot \frac{Ld}{T_t - \Theta_s}$.

На підставі наших дослідів, можемо означити відливність, як відношення

$$C = \frac{E_s}{E}$$

енергії, зужитої на переборення зовнішніх опорів до цілковитої енергії, яку має пливкий металъ у хвилині відливу.

Енергія, яку посідає металъ, складається з енергії тепла (Q), що його має металъ, і енергії тиску стовпа металю (A):

$$E = Q + A$$

Взір $C = \frac{E_s}{E}$ у розвиненій формі, є досить скомплікований,

але, після упрощення, надається до практичного вжитку. Вимагання усталення деяких сучинників і стислого означення пересічної середньої температури форми, є ще розмірно важко. Метода поміру Θ_m Portevina і Bastiena є недокладна й вимагає скоригування, бо дає висліди надто великі, що не відповідають дійсности. Вони означають Θ_m як $\frac{\Theta_{\max} - \Theta_0}{2}$, при чому $\Theta_{\max}$

форми міряють у середущій частині форми під впливовим збірником. Одначе у звязку з нерівномірним відпливом тепла зміряна максимальна температура в даному місці не є maximum, пересічним для цілої форми. Докладне виконання цього поміру вимагає, щоб використовувати чи то кальориметричні методи, чи поміри в багатьох місцях форми, для докладного ствердження відпливу тепла.

Мушу зазначити, що метода поміру Θ_m подана Bastien-ом, і Portevin-ом, дала змогу тим авторам теоретично схопити відливність у поданій вище формі, але не дає змоги використати практично дані, які маємо про відливність.

Практичне використання.

Пізнання відливности може принести такі користи.

I. Уможливорює вилвареві дібрати відповідний стоп, який запевнить докладне заповнення форми.

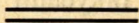
II. Виконуючи помір відливності, можемо устаткувати для даного матеріалу й відливу

- а) властиву температуру виливання з точки погляду відливності, яку треба узгіднити з оптимальною температурою, щоб досягнути механічні властивості.
- б) властиву висоту виливання
- в) вимагану швидкість стигнення (відпровадження тепла).

III. Дав змогу, виконуючи спроби відливності й порівнюючи висліди із взірцем, ствердити якість матеріалу й відповідно його оцінити, виеліміновуючи занечийшений матеріал. Особливо важне це для алюмініових, стопів в яких означення окису алюмінія дуже трудне, а вплив на властивості відливу значний.

IV. Додаючи до стопу складники, навіть у незначній кількості, що не впливають шкідливо на інші прикмети стопу, можна значно поліпшити виливарські властивості стопу. Додаючи складник треба кермуватися згаданими загальними засадами відливності.

V. Відливність використано в наукових дослідах над укладами рівноваги стопів. Portevin і Bastien ствердили помилки в укладі (Sb — Pb) антимон — олово, опрацьованим Dean-ом, Hudson-ом і Fogler-ом, й потвердили досліди над цим укладом, виконані Broniewsk-им і Sliwińsk-им.



ДР. НАТАЛІЯ СІНГАЛЕВИЧ МАЗЕПА

Про час відчитування реакції Кана на люес.

Канова реакція заслужила на дуже серйозну увагу. Багато працівників зазначило цілком справедливо, що вона значно чутливіша, ніж звичайна Борде-Вассерманова реакція. Це встановили офіційно на міжнародній конференції по серодіагностиці сифілісу в Копенгагені¹⁾ в 1928 році і в Монте-Відео²⁾ в 1930 році. Що стосується часу відчитування, то Кан³⁾ (1928) приписує відчитувати вислід його реакції за 15—30 хвилин при кімнатній температурі після 3-х хвилинного потрясування у його апараті. Nathan Nagle і John Lazarov⁴⁾ (1930) займалися питанням зміни готової Канової реакції після інкубування її на протязі ночі при різних температурах, а саме: в льодівні (від 5 до 7° C), при кімнатній температурі (22°—28° C) і в термостаті (37,5° C). Вони прийшли до висновку, що 1) після інкубації на протязі ночі в льодівні готова Канова реакція схильна давати фалшиво позитивні висліди; 2) після інкубації в термостаті при 37° C має нахил розпускати утворений преципітат і давати фалшиво негативні результати; 3) інкубація при кімнатній температурі відносно мало змінює готову Канову реакцію, але холестерин випадає в осад, що перешкоджає відчитуванню. На їх думку можна одержати найбільше надійні наслідки, коли відчитувати Канову реакцію безпосередньо після 3-хвилинного потрясування.

Fairbrother і Peency⁵⁾ (1934) в бактеріологічній лабораторії Менчестерського університету вживають подвійного відчитування: 1) безпосереднє після додання фізіологічного розчину

¹⁾ League of Nations, Health Organisation. Copenhagen Laboratory Conference Report, Nr. C. H. 726. Geneva, 1928.

²⁾ League of Nations, Health Organisation Monte Video Laboratory Conference Report, Nr. C. H. 968 Geneva 1931.

³⁾ R. L. Kahn, The Kahn, Test a practical Guide, London 1928 p. 121.

⁴⁾ Nathan Nagle and John Lazarov, American Journal of Public Health, Volume XX, 1930 p. 1216.

⁵⁾ R. W. Fairbrother and A. L. P. Peency. The Lancet Nr. 5796 29/IX 1934 CCXXVII P. 701.

і 2) після держання протягом 18 годин при 37°С. По їх спостереженням при цих двох відчитуваннях можна одержати деякі позитивні висліди, що їх нема при звичайнім однім відчитуванні. Вони розділяють сироватки на 3 категорії А. В. С.

А) Сироватки від несифілітиків; вони при першій і другій відчитуванні залишаються негативними.

В) Сироватки, що дають слабо-позитивну (+) чи неясну (±) Вассерманову і Канову реакцію; вони часто схильні після інкубування при 37°С ставати негативними чи слабшими: коли при першій відчитуванні було — ± ±, то при другому — — ±.

С) Сироватки зі сильно позитивною Вассермановою і Кановою реакцією. Преципітат при останній робиться скоро і є добре помітним, а після інкубації при 37°С стає ще більшим і виразнішим. Між сироватками цієї категорії трапляються деякі, що дають сильно позитивну Вассерманову реакцію а Канову негативну при першій відчитуванні, але після інкубації при 37° позитивну. Додають при цьому таку таблицю сироваток негативних при безпосереднім відчитуванні, але позитивних за 18 годин при 37°С.

Загальне число сироваток — 25

число з групи 2 — 11

число з групи 3 — 14

Пояснити причини цього явища вони не можуть; думають, що можливо впливає на реакцію кількість жовчі в сироватках.

При переведенні дослідів крові на люес мене не займали зміни Канової реакції при нижчій і кімнатній температурі, бо це не має практичного значіння. Як відомо при холодній температурі випадає з антигену холестерин, що наслідок позитивні реакції. Зацікавив мене спосіб подвійного відчитування при інкубації в термостаті. Вічитавши цим способом деяку кількість реакцій, я пересвідчилася, що дійсно так можна одержати в деяких сироватках позитивні висліди, що при першій відчитуванні бувають негативними.

Подаю висліди своїх спостережень в угрупованні, що його додержувалися Fairbrother і Peency, а саме ділю аналізи на три групи: 1) сироватки, що мали негативні зв'язування комплекменту і флюкові реакції; 2) сироватки, що мали зв'язування комплекменту слабо-позитивні чи неясні, чи негативні, а флюкові реакції слабо позитивні неясні; 3) сироватки з позитивними зв'язуваннями комплекменту і флюковими реакціями.

Зв'язування комплементу роблю з двома антигенами: 1) з волового серця + холестерин і 2) з телячого серця без холестерину по припису Bordet-Ruelens. Техніка звичайна — держу перед додаванням сензибілізованих баранячих червонокрівців одну годину при 37°C . Крім цього роблю ще оригінальну льодівневу методу Кольмера з антигеном приготовленим згідно з його приписом. З фльоккових реакцій, крім Кана роблю Сахс-Вітебського (цітохольовий) і М. К. Р. II. Вживаю антигенів вироблених в Державнім Інституті Здоров'я в Празі, крім М. К. Р. II, де вживаю німецький антиген.

Мої спостереження були наступні:

1) Негативні сироватки від несифилітиків залишалися негативними й після інкубації через ніч при 37°C .

2) Слабо позитивних сироваток я мала 593. З них по інкубації при 37°C Канова реакція не змінилася в 190 випадках. Зіслабла з ++ на +, з + на $\pm$, з $\pm$ на — в 327 випадках. Стала сильнішою з — на $\pm$, з $\pm$ на +, з + на ++ в 68 „
З негативної стала позитивною + 8 „

Отже з цього бачимо, що слабо позитивні реакції при інкубації через ніч при 37° мають нахил в більшості випадків ставати слабшими, але деякі навпаки з негативних стають позитивними.

3) Дослідів з позитивним зв'язуванням комплементу і позитивними фльокковими реакціями я мала 474.

З них Kahn'ова реакція після інкубування через ніч при 37°C : Не змінилася в 325 випадках

Зіслабла +++ на ++, ++ на +, з + на $\pm$ в 44 випадках
Стала сильнішою з + на ++, з +++ на +++ в 89 „
з — і $\pm$ стала + аж +++ в 16 „

З цих 16 випадків було 11 сироваток і 5 спинно-мозкових рідин. Перевела з останніми Канову реакцію звичайним способом, як зі сироватками, з тою лише різницею, що до І рурки давала 1 кц рідини, до 2 і 3 по 0,5 кц, після потрясування не додавала фізіологічного розчину. Це значно простіше, ніж складний припис Кана.

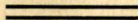
Сироватки від пацієнтів з позитивною гонореакцією або позитивним зв'язуванням комплементу з туберкульозними антигенами часто дають при першій відчитуванні неспецифічну слабо позитивну (+), чи неясну ($\pm$) Канову реакцію. При другій відчитуванні після інкубації ця неспецифічність зникає і реакція випадає негативно.

Резюме.

Подвійне відчитування Канової реакції за 15—30 хвилин після потрясування і за 16—18 годин інкубації при 37°С має практичне значіння.

1) Дав можливість дістати при другім відчитуванні позитивні висліди в деяких сироватках, що при першім відчитуванні були неґативними;

2) Дав добрі висліди у спинево-мозкових рідинах без вживання складної ориґінальної методи Кана. Обмежитися тільки на другім відчитуванні не можна, бо деякі сироватки, особливо слабо позитивні мають нахил по інкубації давати слабші висліди.



ДР. НАТАЛІЯ СІНГАЛЕВИЧ МАЗЕПА.

Вплив температури на творення вторинних (доччиних) колоній у бактерій.

Philip Hadley³ подає відомості, що перший Günter в 1895 р. описав вторинні (доччині) колонії у бактерій. Опісля вторинні колонії помічали у багатьох бактерій: у кишкових бактерій описали їх Neisser (1906), Massini (1907), Коваленко (1910), Burri (1910), R. Müller (1908), Thaysen (1911), Penfold (1910), Baerthlein (1912), і багато інших. Eisenberg в 1906 році описав доччині колонії у великого числа різних бактерій. Beijernick 1912 помітив їх у *B. nitroxus*; Engelland разом з Enderlein'ом у *Micrococcus albus* і *Micrococcus aureus*. Atkin 1923—1925 студіював доччині колонії у диплококів гонореї і менінгококів. Enderlein (1916) діставав їх у *B. prodigiosus*, а в 1925 помічав доччині колонії у всіх родів бактерій; вони появлялися у деяких бактерій починаючи з 5 дня у других за кілька тижнів і місяців.

Згадані дослідники помічали появлення вторинних доччиних колоній після подачі різних реактивів до поживного підложжя. Так Philip Eisenberg²) в 1906 діставав творення вторинних колоній у 30 різних бактерій при засіванні їх на агар з кров'ю людини, чи коня, крілика, курки, морської свинки в кількості 1,5%. Замість крові вживав також кров'яної сироватки 2,5% — 5%, білок курячого яйця від 0,5% до 5%, молоко, асцит і не тільки нативний білок, а також денатурований в формі соматози 2,5% чи „Nährstoff Heyden'a“. Müller⁵ в 1911 році писав, що палички черевного тифу і псевдодизентерії ростуть на рамові агарі з творенням вторинних колоній. Подібно бактерії паратифу Б. творять вторинні колонії на агарі з рафінозою.

Як подає Philip Hadley³, Engelland вирощував вторинні колонії у *micrococcus albus* і *aureus* на агарі з tartar emetic, а Enderlein (1916) діставав червоні вторинні колонії

у *B. prodigiosus* на безкольорових колоніях при вирощуванні їх на агарі з 6,5‰ до 8‰ соли. Baerthlein¹ (1918) пише, що у вібріонів азійської холери сприяють утворенню вторинних колоній поживні підложжя з цукром, як *Endo-agar* і *Conradi-Drygal-ski-agar*.

Крім хемічних факторів на творення доччиних колоній мають вплив також і фізичні. Katzu⁴ (1925 р.) помітив, що при високій температурі *B. anthrax* утворює доччині колонії. Аналогічні спостереження маю і я з різними бактеріями.

Власні дослідиди.

Для засівів я вживала звичайний 2‰ агар для бактерій, що добре на ньому ростуть, асцитний агар для пал. дифтерії, стрептококів і кров'яний агар для пневмококів. Агару наливала на миски Petri грубий шар, приблизно $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ см, щоб не скоро висихав. Засів роблю уколом плятиновим дротиком, на миску 3—4 уколи. Засівала нараз тим самим матеріалом 4 миски: 1) одну ставила в термостат при 40°C на довший час, 2) другу при 37°C залишала також на довший час, 3) третю при 37°C держала 24 години, а потім при кімнатній температурі і 4) четверту миску тримала виключно при кімнатній температурі. Миски вкладала до закритої скляної посудини, до котрої вкладалося ще епрувету з водою, щоби було вохко і поживне підложжя скоро не висихало. Бактерійними культурами для засіву користувалася, як музейними, так і свіжо ізольованими зі заразного матеріалу.

Висліди дослідів подаю в таблиці.

Як бачимо з таблиці — час появи вторинних колоній залежить від висоти температури. Найскорше вони з'являються на культурі бактерій при 40° — від 3 до 24 днів; потім при 37° від 3 до 37 днів; далі на культурах, що були 24 години при 37°, пізніше йде утворення вторинних колоній у бактеріяльних засівах, що перебувають увесь час при кімнатній температурі: від 13 аж до 104 дн. Що дотичить локалізації доччиних колоній, то найчастіше вони з'являються по цілій колонії, часом тільки на краях колонії. Значно скоріше йде утворення вторинних колоній у свіжих, тільки що ізольованих зі заразного матеріалу бактерій, ніж у старих музейних культур.

Резюме.

Пробувала вплив температури на творення вторинних (доччиних) колоній у різних бактерій. Це творення йде найскоріше

при 40°C (3—24 днів); потім при 37°C (від 3—37 днів); даліше при вирощуванні 24 год. при 37°C, а потім при кімнатній температурі (від 10—77 днів). Найпомаліше йде творення вторинних колоній при кімнатній температурі (від 13 до 104 дні). Скоріше з'являються доччині колонії у свіжо ізольованих бактерій, ніж у старих музейних культур.

Література.

- 1) Baertlein 1918, Centralblatt f. Bakt. Or. I Abt. B. 81, S. 383.
- 2) Eisenberg P. 1906, Centralblatt f. Bakt. Or. I Abt. B. 40, S. 118.
- 3) Hadley P. 1927, The Journal of infections Diseases 40. S. 16—18.
- 4) Katzu 1925, Centralblatt f. Bakt. Or. I Abt. B. 96, S. 281.
- 5) Müller 1911, Centralblatt f. Bakt. Or. I Abt. B. 58, S. 97.

Таблиця

Ч.	Щ е п	40° С.	37° С.	37° С. 24 год. кімнатна тепл.	Кімнатна теплота
1	<i>B. antracis</i> S. Z. Ú. ч. 4.	5*	10	22	37
2	<i>B. antracis</i> Pasteur	5	10	10	13
3	<i>B. subtilis</i> S. Z. Ú.	6	9	13	95
4	<i>B. mesentericus</i>	14	19	19	19
5	<i>B. megatherium</i>	3	3	27	38
6	<i>B. proteus</i> x ₁₉ Н.	3	0	0	0
7	<i>B. proteus</i> x ₁₉ О.	31 [■]	0	0	0
8	<i>B. pyocyaneus</i> S. Z. Ú. ч. 7. стара культ.	26	0	0	52
9	<i>B. pyocyaneus</i> S. Z. Ú. (Neuman) свіжа к.	9	17	28	28
10	<i>B. pyocyaneus</i> S. Z. Ú. ч. 3. стара культ.	24	37	55	55
11	<i>B. typhi</i> abd. S. Z. Ú. (Růžicková) „R“ ст. к.	10	32	58	74
12	<i>B. typhi</i> abd. S. Z. Ú. (Růžicková) „S“ ст. к.	10	33	74	74
13	<i>B. typhi</i> abd. S. Z. Ú. (Hladová) стара к.	13	17	46	54
14	<i>B. typhi</i> abd. S. Z. U. (Mentl) свіжа культ.	5	13	17	17
15	<i>B. typhi</i> abd. S. Z. U. (Kruml) свіжа к.	7	12	39	39
16	<i>B. paratyphi</i> A Brno II	17	0	0	104

* усі числа в рубриках таблиці означають скільки днів.

Ч.	Щ е п	40° С.	37° С.	37° С. 24 год. кімнатна темп.	Кімнатна теплота
17	B. paratyphi B. S. Z. U. (Gregar).	13	18	59	59
18	B. enter. Gaertner S. Z. U.	20	23	0	0
19	B. coli стара культ.	8	21	21	64
20	B. coli свіжа культ.	5	11	21	21
21	B. faecalis alkal. стара культура	13	21	0	64
22	B. faecalis alkal. свіжа культура	11	11	21	38
23	B. dys. Shiga Lister.	7	15	42	42
24	B. dys. Shiga Oxf. Stand.	7	15	18	42
25	B. dys. Shiga Pasteur Ust.	15	35	35	42
26	B. dys. Sonne.	15	25	42	42
27	B. dys. Y. S. Z. U. (Brendlovs)	13	16	36	39
28	B. dys. Y. Ledigans Oxf. Stand.	13	20	53	63
29	B. dys. Flexner v Oxf. Stand.	20	31	39	52
30	B. dys. Flexner (Mlčochová)	12	16	33	42
31	V. cholerae asiatic, Jenkin.	13	22	35	43
32	V. cholerae asiatic. Marseille	17	19	37	37
33	V. cholerae asiatic. Pasteur	34	37	77	0

Ч.	Щ е п	40° С.	37° С.	37° С. 24 год. кімнатна тепл.	Кімнатна теплота
34	<i>V. cholerae asiaticus</i> Jerusalem.	7	9	55	98
35	<i>Enterococcus</i> S. Z. U. (асцит. агар)	6	11	30	54
36	<i>Streptococcus haemolyticus</i> (асцит. агар) S. Z. U.	5	5	13	31
37	<i>Streptococcus viridans</i> (асцит. агар) SZU.	5	5	13	102
38	<i>Staphylococcus aureus</i> (свіжа культура)	4	12	15	22
39	<i>Staphylococcus albus</i> (свіжа культура)	4	22	39	39
40	<i>Pneumococcus</i> I Pasteur (кров'яний агар)	7	7	25	39
41	<i>Pneumococcus</i> I Madagascar (кров. агар)	7	0	18	0
42	<i>Pneumococcus</i> II Pasteur (кров. агар)	7	18	23	37
43	<i>Pneumococcus</i> II Pasteur (кров. агар)	7	7	25	38
44	<i>B. rhinoscleroticus</i> S. Z. U. (Vymetal)	10	15	52	0
45	<i>B. diphtheriae</i> Am. Pasteur (асцит. агар)	18	0	0	73
46	<i>B. diphtheriae</i> S. Z. U. Vokounova (асцит. агар)	14	27	0	0
47	<i>B. diphtheriae</i> mitis 858 Angl. (асцит. агар)	0	24	0	32

=====

Новочасне гартування сталі та двоверстова купіль.

Термічна обрібка надає сталям ублагороднені прикмети.

Гартування у водяній купелі, що має кімнатну температуру, хоч надає сталям найвищу твердість, згідно міцність, одночасно переводить сталь в стан найбільшого напруження і найбільшої крихкості. Щоби усунути оці напруження, а разом й надмірну крихкість, інструмент по загартуванні дещо відгартовують, а то значить — наново ogrівають протягом деякого часу в температурах „кольорів відгартовування“, т. з. в розмірно низьких температурах.

Конструкційні сталі відгартовують в розмірно значно вищих температурах. При так високім відгартуванні (одначе в температурах пониже температури алотропових перемін) ми доцільно тратимо дещо міцности й твердості, щоби натомість сильно зискати на тягучости та здобути добру відпорність на динамічні обтяження. Таким способом дістають в конструкційних сталях високу міцність, а разом і добру відпорність на удари.

Віддавна шукають способу, аби оба ці процеси (гартування та відгартування) получить в одно; аби замість двох ogrівань, обі чинности доконувати по однім ogrіванню. Довго спроби ріжних дослідників були без більшого практичного висліду, аж ось американським металознавцям Е. S. Davenport'ові та Е. С. Bain'ові*) пощастило найти залежність будови сталі, і тим самим — її властивостей, від швидкості, з якою охолоджувано сталь від температури гартування та від температури гартівничої купелі і від часу, що його протягом перебувала гартована проба в гартівничій купелі. Інакше, вище згадаві дослідники нашли залежність будови й властивостей гартованої проби від температури середовища, в якій відбувається розпад австеніту, та від часу потрібного теоретично й зужитого практично на цей розклад.

*) Transact. Am. Soc. for. Metals 1934 ст. 289, 310.

На рис. I представлено в логаритмічній шкалі уклад „S“ Bain'a, де буквою S_1 означено криву початку, а S_2 — кінець розкладу австеніту для вуглястої сталі з евтектоїдальним вмістом вугля (коло 0,9% C) для всіх практично можливих температур оточення, почавши від температури трохи нижчої від температури алотропової переміни (721°) аж до звичайних температур.

З перебігу цих кривих робимо висновок, що повільне охолодження сталі, ogrитої до температур тривалого стану фази „ γ “, дозволяє на закінчення розпаду австеніту в температурах близьких і лише трохи нижчих від температури алотропової переміни ($\sim 715^\circ$), що доводить до найбільше зрівноваженої структури — перліту з пересічною твердістю 170° Вр. (крива „7“*).

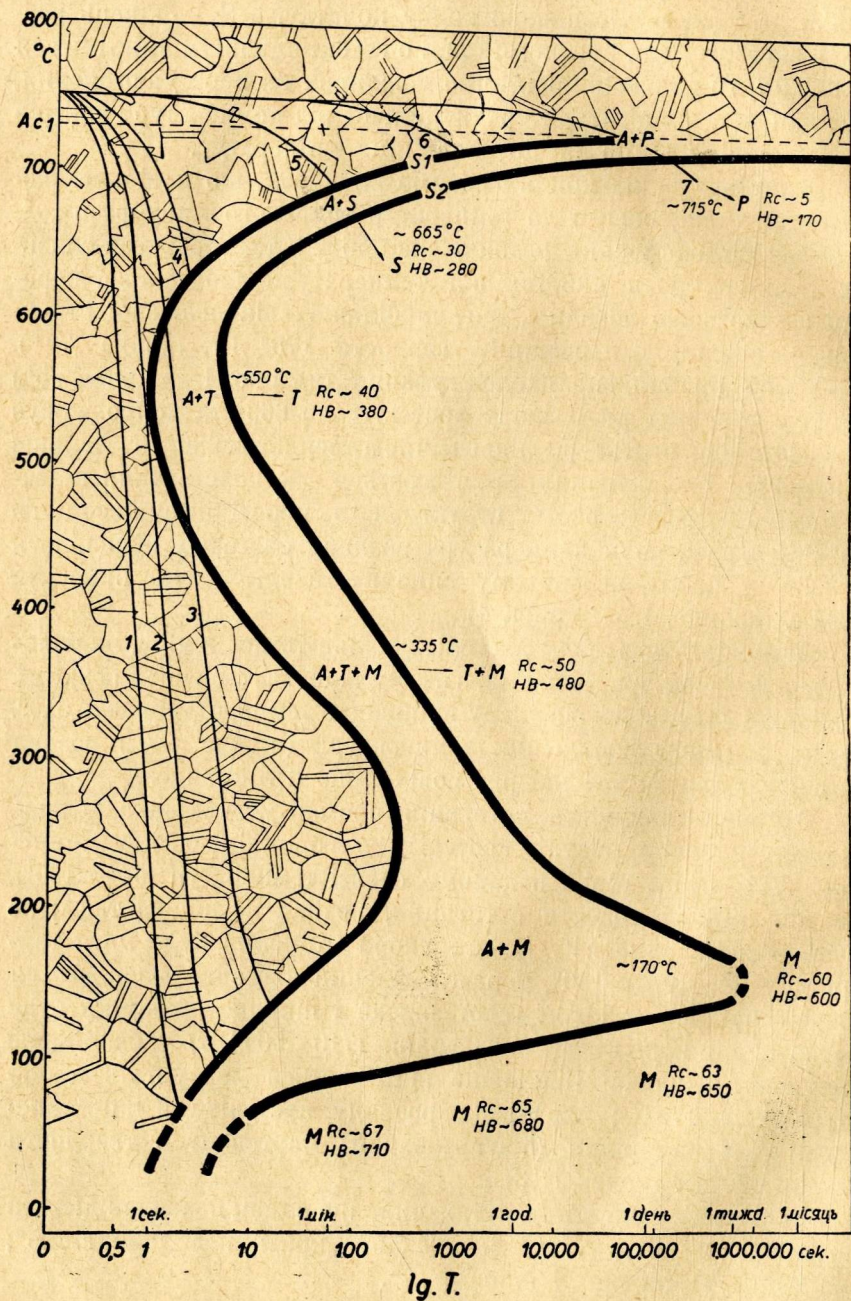
Дещо прискішене охолодження (на рис. I — крива „5“) обнижує температури розпаду австеніту до 665° та допроваджує до сорбітичної структури з пересічною твердістю 280° Вр. Дальше прискішене охолодження причинюється до повстання підзагартованої „троститової“ структури з пересічною твердістю 380° Вр. В разі, коли температура розпаду австеніту обнизила до 335° , в цьому останньому випадку твердість буде виносити 480° Вр. (на рис. I. — крива 4).

Швидкість розкладу австеніту збільшується в міру, як обнижується температура оточення, в якому відбувається оцей розклад. Найбільша швидкість розкладу відповідає температурі около 540° . В міру дальшого обниження температури (нижче 540°) розпад австеніту відбувається що раз повільніше й лінійніше.

Оскільки швидкість остигання австеніту була така велика, що унеможливила розпад австеніту в горішнім обсягу температур ($721-540^\circ$), тоді і в даному обсязі температур ($540-150^\circ$), при тій самій швидкості остигання, розпад не відбудеться; це є обсяг „безвладности“. Однак скоро оточення буде мати температуру нижчу як 150° , перехолоджений австеніт розпадається майже зараз, а наслідком такої наглої і швидкої переміни буде мартензитична структура, найтвердша ($710-600^\circ$ Вр) та найбільше напружена і крихка. Найдовше відбувається переміна в температурі около 170° C; продуктом розпаду австеніту в цій температурі буде зістарілий (відгартований) мартензит з твердістю заледве 600° Вр (крива N 3).

Найменшу швидкість остигання, що однак дозволяє дістати мартензитичну структуру, називаємо „критичною швидкістю“; вона означена на рис. I кривою „2“.

* Крива „7“ відповідає грубозернистому перлітові; крива „6“ — дрібнозернистому перлітові.



Вичерк „S“ Bain'a розважаємо як підставу новочасної термічної обробки. Цей вичерк дозволяє згори усталити вислід гартування в так називаних „гарячих купілях“, окреслює швидкість розпаду австеніту на кожному температурному поземі, його характер, початок і кінець, будову, ступінь аномальности будови та фізичні властивости (твердість, міцність).

Представлений на рис. I вичерк „S“ відноситься тільки для „нормальних“ сталей, т. з. грубозернистих, що глибоко гартуються. Сталі дрібнозернисті, які часто бувають „анормальні“, гартуються плитко та від вищих температур. Розпад австеніту відбувається в них значно легше й швидче, ніж в грубозернистих сталях, а цементит виказує нахил до коагуляції. Криві S_1 і S_2 для дрібнозернистих сталей пересунуться вліво, т. з. до більших швидкостей, та до гори, т. з. до трохи вищих температур; крім цього, обі криві будуть зближені до себе, що вказує на прискішений розклад австеніту у цих сталях. Зменшений вміст вугля (сталі маловуглясті!) ділає аналогічно, т. з. пересуває криві S_1 і S_2 вліво; натомість присутність більшости спеціальних домішок (хром, нікель, манган, вольфрам, ванад, молибден і т. н.) пересуває криві S_1 і S_2 вправо, т. з. утруднює розпад австеніту (твердого розтвору!).

Кожда стопова й нестопова домішка зменшує критичну швидкість остигання; виняток кобальт, який ділає навпаки!

Розважаючи вичерк Bain'a приходимо до внеску, що ідеальним осередком до гартування булаб купіль, яка посідала б найбільшу швидкість охолоджування в обсягу легкого розпаду австеніту, т. з. до температури, означеної на вичерку II буквою В (відтинок АВ кривої ABD₀). Дальший розклад австеніту мав би відбуватися в температурах „повільного“ розкладу (т. з. 200—150°) т. з. як найповільніше (відтинок BD₀).

Опрацьовано до нині два варіанти:

а) сходкове гартування, крива $AB_1B_2C_2$ згл. $AB_1B_2D_2$ т. з. швидке охолоджування гартованої проби в купелі о температурі t_1 перетримання проби в гартівничій купелі, доки проба не осягне температури t_1 , а тоді розпад австеніту відбувається або в часі дальшого остигання у воді (+ 20°, крива B_2C_2), або в часі дальшого остигання на повітрі (крива B_2D_2).

б) ізотермічне гартування; крива $AB_1B_3C_3$ зглядно $AB_1B_3D_3$ що різниться від попереднього тим, що гартована проба остає в гартівничій купелі при температурі t_1 аж майже до цілковитого розкладу австеніту, т. з. достаточо довго. Тому що

температура t_1 міститься в обсягу температур найбільшої повільності розпаду австеніту, а темпо розпаду австеніту, як і темпо кожної фізико-хімічної реакції, затримується в міру наближення до кінця реакції, то практично закінчують ізо-гартування в часі десь на ліво від точки B_3 , а кінець розпаду остального австеніту відбувається в часі остигання в дещо нижчих температурах, де швидкість розкладу австеніту знова є дуже велика.

Вичерк II представляє схематично перебіги остигання сталевих проб в різних гартівничих середовищах.

Крива ABC згідно B_2C_2 і B_3C_3 представляє остигання у воді.

Крива AMNO представляє остигання в олійовій купелі.

Крива АК представляє остигання у воді + 6% клею.

Крива AP, згідно B_1D_1 ; B_2D_2 ; B_3D_3 представляє остигання на повітрі.

Крива ABD_0 представляє остигання у комбінованій купелі (води на олії).

Крива AEE_1 представляє остигання в емульзії 60% у воді.

Стрілка „х“ означає зміни в швидкостях остигання гартуваних сталевих проб в гартівничій купелі, наколи емульзія тяжкої (вертничої) олії у воді буде збільшуватися від 0% (крива ABC) до 60% вертничої олії (крива AMNO). Стрілка „у“ означає зміни в швидкостях остигання гартуваних сталевих проб, коли вміст столярського клею у воді буде збільшуватися від 0% до 6%, згідно вміст пектиніту або іншої органічної субстанції (колоїду). Додатки до води кухонної соли (кислоти), діляють відповідно, т. з. збільшують швидкості остигання гартуваних проб.

Черткована крива „ S_1 “ означає для кожної температури гартуючого осередку початок розпаду австеніту для сталі чисто вуглистої з евтектоїдальним вмістом вугля; крива „ S_2 “ означає кінець розпаду австеніту.

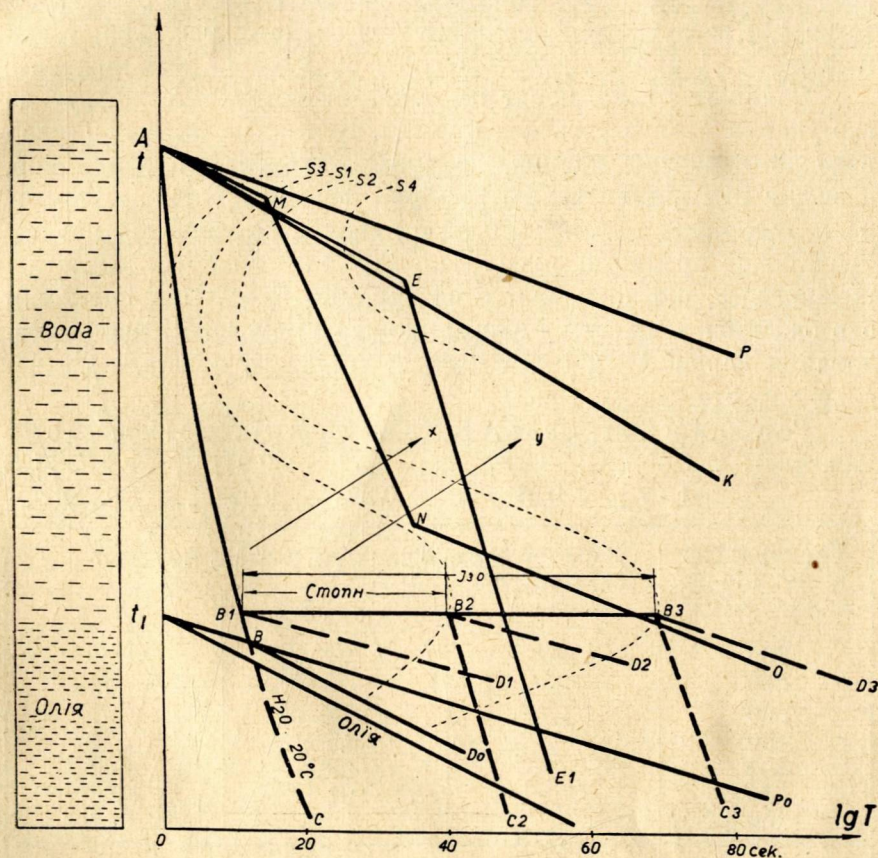
Черткована крива „ S_3 “ показує зміни швидкості остигання під впливом зменшуваного вмісту вугля, а крива „ S_4 “ — зміни швидкості остигання під впливом зростаючого вмісту стопової домішки (крім кобальту!).

Позема вісь представляє зміни часу в логаритмічній шкалі для укладу „S“ — Bain, а для інших кривих — в звичайній шкалі температур.

Інж. Ю. Вільк виконав на моє доручення ряд проб, шукаючи такої гартівничої купелі, що позволяла б досягнути високі швидкості остигання в обсягу температур легкого розпаду ав-

стеніту, та повільні швидкості в обсягу повільного розкладу австеніту, що дало б можливість отримати відразу з одного ogrівання структури „термічного удішення“, без потреби наступного відгартування та без повставання великих і шкідливих напружень, що зістають в сталях гартування до кінця у воді.

Вступні проби гартування в купілях заправлених або після німецьких рецет „пектинітом“*), або столярським клеєм не до-



провадили до добрих результатів (порівняй криву ABD_0 з кривою AK); до тогож оці купелі по певнім часі ужитку гублять свої властивости гартування. Пектиніт (клей), рослинні або звіринні субстанції під впливом тепла, яке приходить до купелі в часі гартування, звершуються, — а гартівнича купіль „старіє“, т. з. тратить свою попередньо набуту властивість лагідного гар-

*) Спосіб фабрики „Pomosiin-Werke“ — у Франкфурті н/М.

тування, та ділає як брудна вода. Рівнож завели надії застосування до гартівничих купелів штучних емульзій олії у воді, тому, що перший період остигання відбувається не як у воді (крива АВ), а як в олії (крива АЕ), т. з. дістаємо цілком відворотний ефект.

Найбільша технічна трудність — вишукати олію, якої питомий тягар був би більший від пит. тягару води. Инж. Ю. Вільк розв'язав оцю проблему наступним способом: Газову смолу (пит. тягар 1,2) розпускано у технічній бензолі (пит. тяг. 0,86) у відношенні 5 : 1 при ogrіванню до около 80° і добрим розмішуванню.

Залишилося на практиці лише сконструувати апарат до гартування в двуверстових купілях. Був би це на наш погляд високий округлий збірник, де внизу находилася б тяжка олія, а висота цієї рідини була б розмірно невелика. Горішня верства води (найліпше дощевої!) була б змінна і залежна від розміру поодиноких предметів, що їх належало б гартувати, а також від їх кількості, що припадала б на одиницю часу. Чим коротшим був би стовп води, тим у вищих температурах відбулося б переломання кривої ABD_0 і тим м'якші структури повстали б в наслідок такого гартування.

Результати гартування в двуверстових купілях (вода на олії) для сталі: 1) 0,45% С; 0,82% Мп; 0,3% Si; 0,041 % Р і 0,038% S
2) 1,15 „ 0,31 „ 0,3 „ 0,028 „ 0,026 „

Температура в „В“ після кривої ABD_0	Температура гартівничої купелі	Твердість в скалі Rockwell'a „С“	
		Сталь 1	Сталь 2
700	25°	21	21
600	„	25	22
500	„	28	27
450	„	45	35
400	„	58	38
350	„	61	43
300	„	63	47
700	50	20	20
600	„	22	21
500	„	24	23
450	„	40	28
400	„	50	34
350	„	59	38
300	„	61	42

Середня з 10 проб

Звичайне гартування 25

Гарт. у двуверст. купелі „

66

66

66

66

Як бачимо з повищих даних, гартуванням у двуверстових гартівничих купілях можна кермувати і одержувати довільні результати, де твердість буде дорівнювати твердості, що її досягнемо гартуванням у звичайній водній купелі. Ударність проб, гартованих у двуверстовій гартівничій купелі, є кождоразово трохи вища як при звичайнім гартуванню.

Видається нам, що запропонована метода гартування в двуверстових купілях добре надається до застосування у промислі для масової продукції. Вода в гартівничій купелі може перепливати, а висота її верстви — змінитися, що легко можемо регулювати в залежності від маси, об'єму і кількості предметів, що мали б бути загартовані.

Загартовані предмети матимуть добру твердість і значно меншу скількість внутрішніх напружень, а рівнож належить припускати, що менші будуть явища пучіння, викривлення та деформації. Верства тяжкої олії буде охолоджуватися водою; факт, що охолоджуючийся предмет приходить до олії з розмірно не так високою температурою, утруднює зістаріння, т. з. випалювання легкоулетучуюхся похідних тяжкої олії.

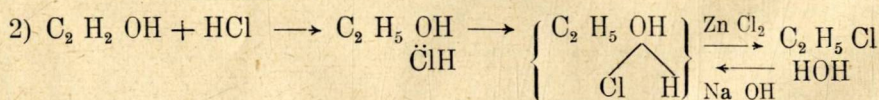
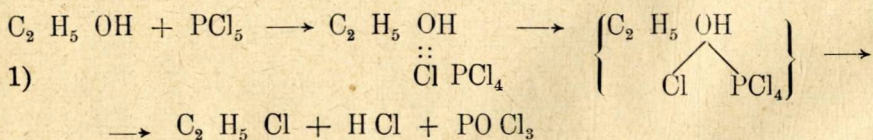
Позатим добре змеханізоване гартування в двуверстових гартівничих купілях може цілковито усунути конечність наступного відгартування, що додатно відібється на економічній стороні цього процесу.

Д-р ЄВГЕН ВЕРТИПОРОХ.

Металі як каталізатори в органічній хемічній синтезі.

В більшості органічних хемічних перемін треба прийняти сполуку згл. додання до себе складників як перший ступінь реакції. Цю першу злуку частин назвав Kékule „великою молекулою“. Слідуюче перегруповання тої великої молекули дає кінцеві продукти реакції.

Новітні численні досліди виказали¹⁾, що перше додання (Addition) реагуючих груп улегшують тіла, котрі мають реактивні атомові групи, як Cl, O, S, N, C $\equiv$ C (Schlüsselatome). Опісля наступає стабілізація сполуки через перегруповання згл. виділення деяких складників з реакції. Як приміри возьму повставання етилевого хлориду з етилевого алькоголю і пятихлориду фосфору або хлороводня.



Відповідно до того, чи вислідні сполуки є тривкі тіла, чи ні, може цей перебіг (Vorgang) зупинитися на повстанню посереднього продукту додання. Н. пр. з нафталіни і пікринової кислоти в безводнім етері випадає червоний кристалічний осад, зложений з обох складників. В другім случаю може перебіг реакції йти далше аж до кінцевих продуктів, як вказує примір 1) з етилевим алькоголем і пятихлоридом фосфору. При тих ре-

акціях (подібно як при перемінах, що їх приспішують каталізатори) визначає спосіб зв'язання (злуки) поодиноких атомів напрям ходу хімічної реакції. Велике хімічне посвоячення фосфору до кисня улегшує повстання окисохлориду фосфору і утворення C_2H_5Cl і HCl . В другім примірі 2) при діланні газового хлороводня на алкоголь може тільки частинно повстати C_2H_5Cl , бо вода, що виступає в реакції, може його з поворотом розложити в первісні складники. Також вода вяже хлороводень

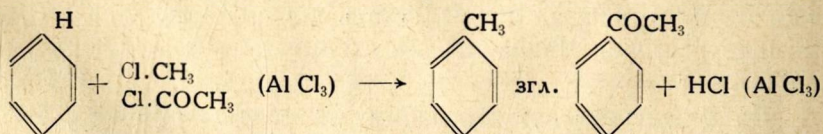
$\left(\begin{smallmatrix} \text{НОН} \\ \vdots \\ \text{СН} \end{smallmatrix} \right)$, який вже не ділає каталізуючо. Реакція може добігти до кінця, коли хімічно зв'яжемо воду, пр. при помочи безводного хлориду цинку.

Воно зовсім зрозуміле, що посередні продукти реакції дуже часто не даються виізолювати, бо вони представляють собою змінний і дуже нетривалий твір, що має вищу потенціальну енергію як продукти вислідні. На підставі тих прикмет можна сподіватися, що виказання такого „посереднього продукту“ дасться перевести не хімічною, але фізико-хімічною метою.

Переважає частина органічних хімічних реакцій відбувається в прияві металів або їх солей згл. кислоти т. є тіл, що складаються з наладованих частинок, йонів. Металі діють щойно по переході в якунебудь сіль. Це оправдує припущення, що початку кожної органічної, хімічної реакції треба шукати в „зложеній молекулі“, яка проводить електричний струм т. зн. є частинно зйонізованим тілом.

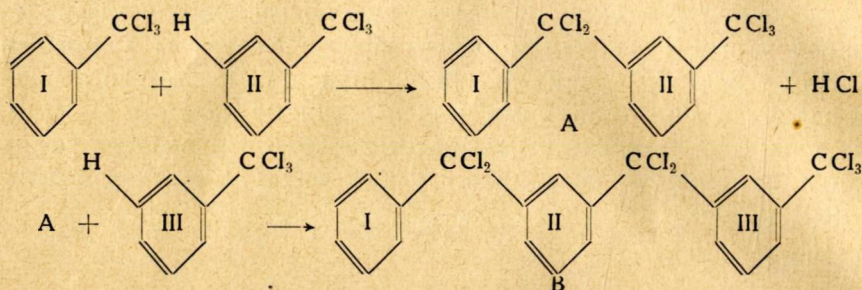
Першою реакцією, що я її розслідив докладно під тим оглядом, була реакція Friedel-Crafts'a, важна з оглядів наукових і технічних.

Її розуміємо як заступлення водня в ароматичнім вуглеводні алькилевою або кислотною решткою, що відбувається в присутності хлориду або бромиду алюмінія :



При баданю ділання AlCl_3 на ω -трихлоротолюоль ($C_6H_5Cl_3$) завважав я²⁾ перший раз, що рівночасно з повстанням червоно-брунатного забарвлення течі і виділювання газового хлороводня зростає сильно питоме провідництво електричного стру-

му (2). При тому повстають нормальні продукти³⁾ реакції Friedel-Crafts'a як



A = мета-трихлорометильо - двофенильо - двохлорометан.

B = мета (мета-трихлорометильо - двохлоробензильо) - двофенильо - двохлорометан.

Як опісля показалося, джерелом провідництва електричного струму не був газовий хлороводень, розпущений в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, тільки хлорид алюмінія давав по розпущенню в ω -трихлоротолуолі зйонізовану сполуку. Подібний зріст „ λ “ давав хлорид алюмінія з іншими тілами⁴⁾, що мають азот або кисень (н. пр. ацетонітриль і безводник фталевої кислоти) і реагують за Friedel-Crafts'ом.

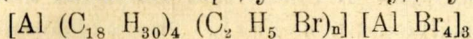
Для ліпшого прослідження цього явища вибрав я бромид алюмінія і етилевий бромид⁵⁾, бо AlBr_3 відзначається дуже доброю розпускальністю в етилевім бромиді. Дає він при тому розчин, що проводить добре електричний струм. AlBr_3 є псевдосілю і складається з частинок $(\text{AlBr}_3)_x$ де $x = 2$ або 4. Доданий розчинник лучиться з цими частинками (Solvation) і дає сольват псевдосоли.

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n][\text{AlBr}_6]$ або $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n][\text{AlBr}_4]_3$.

Як видно зі сталого молекулярного провідництва (λ/mol) в широкім засягу концентрації, сольвати, що при тому повстали, є тривкі (stabil). Цю будову розчинів бромиду альмінія в етилевім бромиді виказав я на підставі порушування йонів (Überführungsversuche). Числа „n“ т. є ступіня сольватації не вдалося мені означити.

По доданю бензолю до розчину бромиду алюмінія в етилевім бромиді зростає 100-кратно (λ) електричного струму, при чім виступає інтензивне червоно-брунатне забарвлення і виділення HBr . З розчину можна виділити крім етильованих бензолів кристалічний шестиетильобензол $[\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6]$. Він повстає виключно при ужиттю молекулярних частин бензолю і AlBr_3 .

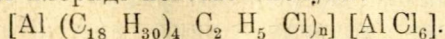
Коли замість бензолю додати до розчину Al Br_3 в бромиді етилевім шеститилюбензолю в відношенні 1 : 1 до Al Br_3 (молі), тоді виступає побіч червоно-брунатного забарвлення течі так само сильне провідництво електричного струму (λ). При тім повстає через вбудовання (Einlagerung) ароматичного вуглеводня в сольват псевдосоли, третичний (ternär) продукт о своїх властивостях соли. На підставі дослідів над порушуванням йонів ствердив я, що цей зложений продукт має будову:



$\text{C}_{18} \text{H}_{30}$ = шеститилюбензол.

Розчини правдивих солей н. пр. три-п-амілю-етилу-амілю-нового бромиду в етилевім бромиді дають таке саме провідництво електричного струму.

При реакції Friedel-Crafts'a уживаємо звичайно хлориду алюмінія і алькилевих згл. кислотних хлоридів, тому перевів я численні досліди з Al Cl_3 в розчинах хлоридів: етилевого, пропилового, ізопропилового, ацетилового і бензоилового⁶). По доданню бензолю або відповідних алькилю- чи ацилю-бензолів до розчинів хлориду алюмінія в вище вчислених органічних хлоридах, виступає інтензивне червоно-брунатне забарвлення розчинів і твориться третичний продукт. Через порушення йонів виказав я, що в розчині хлориду алюмінія в етилевім хлориді повстає сполука:



Коли уживмо вищих хлоридів н. пр. пропилового, повстають в розчині — вже при малій концентрації Al Cl_3 — різні побічні реакції. Через відщиплення HCl творяться ненасичені алькилени, що полімеризуються в скомпліковані вищі ненасичені вуглеводні. Первісне мале провідництво електричного струму (λ) зростає незвичайно швидко через вбудовання ненасиченого вуглеводня в сольват псевдосоли і утворення третичної сполуки. Подібно як ненасичені вуглеводні, ділає кисень карбонілової групи ($\text{C}=\text{O}$) в розчинах Al Cl_3 в хлориді ацетиловім чи бензоиловім. Високе молекулярне провідництво зменшується зі зростом концентрації Al Cl_3 і показує, що розчини мають прикмети нормального електроліта.

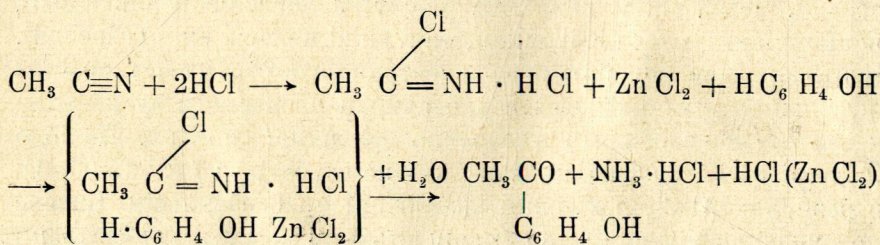
Вкінці розслідив я також ділання хлоридів інших металів як Fe Cl_3 , Zn Cl_2 ⁷), яких деколи уживаємо в реакції Friedel-Crafts'a, а частіше при інших хемічних перемінах.

Хлорид заліза (Fe Cl_3) розпускається дуже мало в алькилевих хлоридах (0,2—0,5%). Al Cl_3 має около 20 разів ліпшу розпу-

скальність. З тої причини повстає по доданню бензолу третичний продукт в дуже малій концентрації. Реакція Friedel-Crafts'a йде лише в однороднім (homogen) середовищі, тому й видайности алькильбензолів є при FeCl_3 около 20 разів менші як при хлориді алюмінія. При тім діє ще хлорид заліза некорисно на реакцію за Friedel-Crafts'ом, бо він може окислювати, може облегчити виділювання HCl і полімеризувати повсталі ненасичені вуглеводні. В кислотних хлоридах як ацетилевім і бензоилевім розпускається FeCl_3 зовсім добре 14,2 згл. 14,7% і через те видайности кетонів є зовсім добрі.

Будови третичного продукту, зложеного з хлориду заліза, шестилетильбензолу і етилевого бромиду ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) не можна було розслідити, бо ті розчини майже моментально (1—2 секунд) розкладаються [коли додамо $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ до розчину FeCl_3 в етилевім бромиді] і виділяють кристалічні тіла, що переходять скоро в олій.

Безводного хлориду цинку (ZnCl_2) уживаємо часто при реакціях, при яких треба відщипити або забрати воду. При синтезі кетонів з нітрилів кислот і фенолів згл. їх етерів діє ZnCl_2 каталізуючо на реакцію, щойно по впровадженню газового хлороводня. При впровадженню газового сухого хлороводня до ацетонітрилю виступає провідництво електричного струму; воно по доданню ZnCl_2 значно зростає. По доданню фенолу наступає вбудовання цього в сполуку хлориду цинку, ацетонітрилю і HCl , що є передумовою вислідної реакції. По розложенню цієї третичної сполуки водою можна виізолювати кетон.

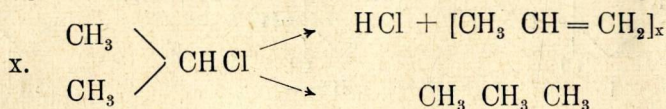


Хлорид берилу (BeCl_2)⁸ реагує з ω -трихлоротолуолом і дає ті самі продукти як хлорид алюмінія.

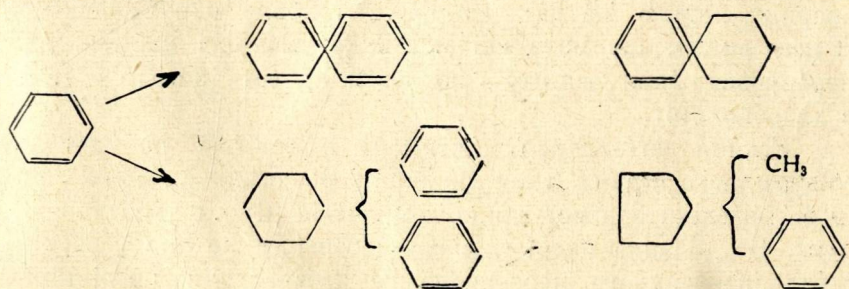
Висліди тих дослідів виказують наглядно, що реакція межі ароматичним вуглеводнем (бензол), алькилевим згл. кислотним хлоридом і хлоридом алюмінія відбувається в третичнім комплексі, що є зйонізований і проводить електричний струм. При тому настає ослаблення вязань межі вуглем а воднем вугле-

водня (H—C) і хлором а вуглем в органічному хлориді (Cl—C). Крім цього хлорид алюмінія активує атоми H і Cl так сильно, що вони виділяються як HCl, а рештки лучаться зі собою. По розложенню третичного продукту водою можна виізолювати повсталі стабільні алькильо — згл. ацильо-бензолі.

Крім нормальної реакції за Friedel-Crafts-ом, що відбувається в однороднім розчині, можуть при великій концентрації $AlCl_3$ згл. $AlBr_3$ відбуватися й інші побічні реакції. Головно діється це тоді, коли $AlCl_3$ згл. $AlBr_3$ знаходяться при реакції як оліяста верства на дні начиння. На тій граничній верстві виступають відщиплювання водня, гидровання і редукційні ділання. Н. пр. з ізопропиленого хлориду повстає побіч зполімеризованих ненасичених вуглеводнів також пропан.

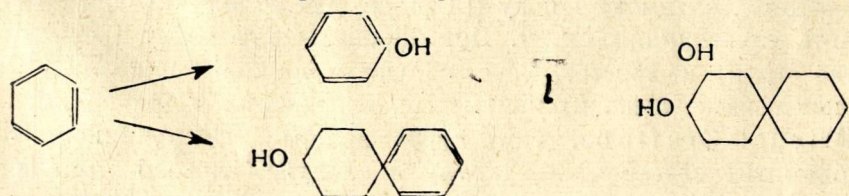


Бензол⁹⁾ реагує теж по довším часі з хлоридом згл. бромидом алюмінія — без доступу вогкості — і дає при тім дуже різнородну мішанину різних сполук. Повстають при тім: двофениль, фенильоцикльогексан, двофенильоцикльогексани (го

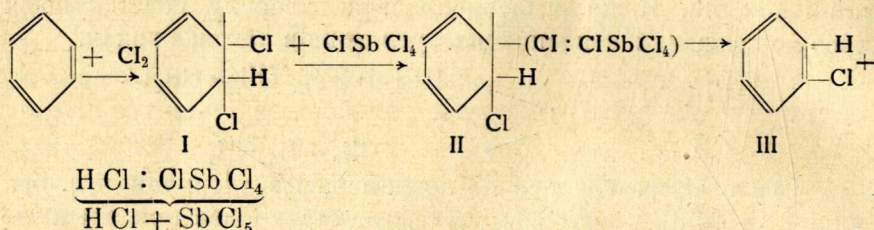


ловно орто-, побіч пара-) і фенильо-метильоцикльопентани (головно орто-, побіч пара-).

При тім активує $AlCl_3$ згл. $AlBr_3$ кисень воздуха, так що повстають похідні бензолу та кисня, як феноль, окси- і двооксицикльогексани (переважно орто-)



Друге важне примінення мають хлориди металів при хлоруванні ароматичних вуглеводнів, головню коли йде о заступлення водня в бензолевім ядрі. Ділання хлоридів металів¹⁰⁾ можна пояснити в цей спосіб, що насамперід молекула хлору додається до подвійного вязання бензолю (I). Опісля лучиться каталізатор з повсталою похідною двогидробензолю при помочі побічної валенції хлору (II), повстає похідна зложеної кислоти металдохлороводневої як H Sb Cl_6 , H Fe Cl_4 і т. д. Вкінці настає стабілізація через відщиплення цієї зложеної кислоти, що розпадається в хлороводень і каталізатор з поворотом і остає хлоробензол (III).



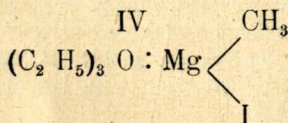
Хлоробензол не дає комплексів з хлоридом металю, тому повстають з ароматичного вуглеводня і хлору — при ужитті хлориду металю як каталізатора — головню одноклоропохідні. З цього видно, що мала скількість каталізатора вистарчає для перепроводження великої скількості ароматичного вуглеводня в хлоропохідну.

Розчин п'ятихлориду антимону в бензолі не проводить електричного струму, тому ужив я як розчинника самого Sb Cl_5 , щоби розслідувати повставання комплексів (II) т. є третичної сполуки. По доданню малої скількості бензолу до Sb Cl_5 виступає серед інтензивного червоно-бурого забарвлення провідництво електричного струму. По розложенню мішанини кислотою виізолював я хлоробензол. П'ятихлорид антимону вже сам ділає, бо він може розкладатися на хлор і трихлорид антимону. Для ліпшого розслідування цієї реакції ужив я як розчинника хлориду бензоилевого, бо він розпускає дуже легко хлориди заліза, алюмінія, антимону і йоду (I Cl_3), та дає комплекси, що проводять електричний струм. При впровадженню хлору провідництво струму не зростає. Через порушування йонів не вдалося тут виізолювати зложених комплексів, які виказав я при реакції за Friedel-Crafts-ом. Тому треба прийняти, що причиною провідництва електричного струму є сполуки, зложені з металдохлороводних кислот пр. H Sb Cl_6 і ароматичного вуглеводня.

В тім комплексі наступає ослаблення вязання межи Н і С в вуглеводні і Cl—Cl в хлорі. Через виділення (Н Cl) решти лу- чаться і дають ароматичний хлоровуглеводень.

При інших органічних реакціях виступають подібні явища.

Розчини Grinard'a пр, $\text{CH}_3 \text{Mg I}$ в абсолютнім етері про- водять електричний струм¹¹⁾, що дається вияснити повстанням оксонійової соли (Oxonium-Salz) (комплекс).



Органічні естри з алькоголів і слабих органічних кислот цовстають під каталізуючим впливом сильних кислот як Н Cl, $\text{H}_2 \text{SO}_4$ і в обох случаях ствердив я добре провідництво елек- тричного струму. Близчі досліди виказали, що так само захо- вуються усі органічні сполуки з киснем¹²⁾ (етери, алькоголі, естри, альдегиди, кетони) по впровадженню до них безводного газового хлороводня. Всі ті сполуки мають імовірно будову оксонієвих солей.

Також інші перегруповання (Umlagerung)¹³⁾, що відбува- ються під впливом кислоти (Н·йон) можна найліпше вияснити як перегруповання в спільнім катйоні, де наступає зрушення (Lockerung) вязань межи поодинокими атомами. Сюди належить пр. перехід фенільогидроксильаміну в пара-амінофеноль, діацо- аміно-сполук в азо-сполуки (діацо-аміло-бензоль $\rightarrow$ азо-аміно- бензоль), перехід оксиму кетону в підставлений квасовий амід (реакція Вескманн'a). Правдоподібно відграють важну ролю частинки, що проводять електричний струм (йони), в синтезі естру ацето-оцтової кислоти (з естру етильо-оцтового і мет. На в прияві слідів етилевого алькоголю) і в синтезі кислоти цина- монової з бензальдегиду, безводного оцтану соду і безводника оцтової кислоти (реакція Перкін'a).

Загально можу сказати, що більшість органічних хемічних реакцій залежна від повстання комплексу, що проводить електричний струм. Цей комплекс має виразні бігунові прикмети (polar)¹⁴⁾. Реакція відбувається в зложенім комплексі.

ЛІТЕРАТУРА.

- ¹⁾ A. Wohl. Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. (B) **64**, 1381 (1931).
P. Walden. Elektrochemie nicht wässriger Lösungen **1924**, ст. 205.
- ²⁾ A. Wohl i E. Wertyporoch. **A. 481**, 34 (1920), **B. 64**, 1360 (1931).
- ³⁾ Подібно реагують $C_2H_5CHCl_2$ i $C_6H_5CH_2Cl$ пор. E. Wertyporoch i A. Farnik **A. 491** 265 (1931).
- ⁴⁾ Порівняй G. Kränzlein Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Berlin **1932**, де зібраний дуже добре цілий матеріал про синтезу Friedel-Crafts'a.
- ⁵⁾ E. Wertyporoch. **B. 64**, 1369 (1931).
- ⁶⁾ E. Wertyporoch i T. Firla. Z. phys. Chem. (A) **162**, 398 (1932).
A. 500, 287 (1933).
- ⁷⁾ E. Wertyporoch. **B. 66**, 1232 (1933), E. Wertyporoch i I. Kowalski. Z. phys. Chem. (A) **166**, 205 (1933).
- ⁸⁾ A. Wohl i E. Wertyporoch, **A. 481**, 34 (1930).
- ⁹⁾ A. Wohl i E. Wertyporoch. **B. 66**, 1306 (1933).
- ¹⁰⁾ E. Wertyporoch. **B. 66**, 733 (1933), B. Wohl. **B. 64**, 1381 (1931).
- ¹¹⁾ Власні неопубліковані дослідн; пор. F. G. Fischer i Otto Stoffers. **A. 500**, 260 (1933).
- ¹²⁾ Власні неопубліковані дослідн; пор. P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen, 1924, II. часть, ст. 306. Поміри в плиннім HCl.
- ¹³⁾ Пор. A. Wohl i E. Wertyporoch. **B. 64**, 1369 (1931).
- ¹⁴⁾ Пор. A. Meerwein. **A. 444**, 221 (1925), **476**, 113 (1929), **484**, 1 (1930)

