

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 23

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

~~BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu Politechniki
we WROCŁAWIU~~

Nr. Inw. 2457



Pamiętaj o Pomocy Zimowej!

TRÉŚĆ:

STEFAN POZNAŃSKI. Mleczny jedwab wiskozowy	89
W. KRASZEWSKI S. HERMANOWICZ. Słoma i włókno konopi	93
T. DOMAŃSKI i B. GRZYCZYŃSKI. O garbnikach syntetycznych	95
M. SĄGAJŁO, J. BOBIŃSKA, H. SAGANOWSKI. Zachowanie się gumy w niskich temperaturach	98
Inż. S. PIPCZYŃSKI. Nowe zastosowania flotacji	110
JANINA JACEWICZÓWNA. Postępy w chemii analitycznej. Analiza fotometryczna II. Oznaczenia molibdenu	116
Dr J. MŁOSZEWSKA. Kauczuki syntetyczne	119
Ze Sprawozdań Polskiej Akademii Literatury	125
Wiadomości bieżące	126

SOMMAIRE:

STEFAN POZNAŃSKI. La rayonne viscoze „laiteuse”	89
W. KRASZEWSKI i S. HERMANOWICZ. Sur le chaume et la fibre de chanvre	93
T. DOMAŃSKI i B. GRZYCZYŃSKI. Sur les matières tannantes synthétiques	95
M. SĄGAJŁO, J. BOBIŃSKA, H. SAGANOWSKI. L'effet des températures basses sur les propriétés du caoutchouc	98
Ing. S. LIPCZYŃSKI. Les applications nouvelles du flottage	110
JANINA JACEWICZÓWNA. Les progrès de la chimie analytique. Analyse photométrique. Dosage du molybdène	116
Dr J. MŁOSZEWSKA. Sur les caoutchoucs de synthèse	119
Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres	125
Nouvelles du jour	126

D N I K O L O N I A L N E
TELEFON 250-13 KONTO P.K.O. 868

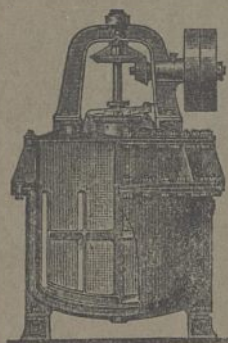
PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTU
BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POL-
SKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHER-
CHES CHIMIQUES A VARSOVIE ET
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

Adres Redakcji: „Przemysł Chemiczny” Warszawa 32, ul. Łączności 8. Tel. 12-63-93. Konto czekowe P.K.O. 14951



Wysokokwasoodporne i wytrzymałe na gorąco
emaliowane naczynia i aparaty

ze specjalnego żeliwa o dużej mocy i ze spawanych blach S. M.

Każdej używanej wielkości i konstrukcji dla fabryk chemi-
cznych, farmaceutycznych, kosmetycznych, mydła, lakierów,
dla przemysłu tłuszczowego i spożywczego.

GEBLER-WERKE AKT.-GES. RADEBEUL-DRESDEN

Przedstawicielstwo: Inż. Michał Hertz, Warszawa, Wierzbowa 11.

KALENDARZ CHEMICZNY 1939/40

Do nabycia w Okręgu Warszawskim Z.I.Ch.R.P.

550 str. 65 rys. 2 nomogramy

Warszawa, Krucza 14 m 1 oraz w księgarniach

Cena 5.40

CHEMIK

zatrudniony w światowym przedsiębiorstwie chemicznym zagranicą **zmieni
posadę.**

Specjalność chemia: koloidalna, analityczna, radio, fotograficzna.

Poważni reflektanci proszeni o task. zgłoszenia pod CHEMIK do „Przemysłu Chemicznego” pod Nr 16/39.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XXIII

KWIECIEŃ

4

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

Mleczny jedwab wiskozowy¹⁾

La rayonne viscose „laiteuse“.

STEFAN POZNAŃSKI

Laboratorium Badawcze Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu S. A.

Nadeszło 14 października 1938

Jak wiadomo, rozkładowi wiskozy w kąpeli koagulacyjnej towarzyszy wydzielanie się siarczku węgla, siarkowodoru, dwutlenku węgla i wolnej siarki. Substancje te powstają odrazu z zawartych w wiskozie domieszek już przy najniższych stężeniach jonu wodorowego, równoległe z koagulacją ksantogenu. W większości wypadków lotne substancje pochodzące z domieszek wydostają się na zewnątrz, nie pozostawiając śladu w skoagulowanym produkcie. Inaczej rzecz się ma z tym siarczkiem węgla, który stopniowo wywiązuje się z ksantogenu. Opisałem już²⁾ zjawisko pojawiania się pod błoną powierzchniową („skórka”) niteczek pęcherzyków powietrza, pozostałych po wyparowaniu kropelek siarczku węgla. Trzeba je przypisać, ze względu na wielką różnicę między szybkością rozkładu domieszek i ksantogenu, wyłącznie siarczku węgla z ksantogenu, gdyż tylko w tym wypadku już utworzona stwardniała, nieprzepuszczalna błona celulozowa przeszkadza jego łatwemu przenikaniu. „Mleczny” wygląd jedwabiu, będący skutkiem pojawiania się tych pęcherzyków, może być spowodowany przekroczeniem jednego z wielu warunków, które wymagane są dla prawidłowego przedzenia, co zostało już wyjaśnione w cytowanej pracy. Przede wszystkim jednak wpływ decydujący ma tu dojrzałość wiskozy, lub inaczej—ilość związanego w ksantogenu siarczku węgla.

Wyjaśniając wpływ różnych czynników na t.zw. granicę mlecznych plam, tj. na tę wartość liczby Hottenrotha, przy której w pozostałych danych warunkach zaczyna się pojawiać zmatowienie jedwabiu, zaznaczyłem również, że ze wzrostem zawartości

siarczku cynku w kąpeli koagulacyjnej zwiększa się tendencja do zmatowienia, nie mogłem wówczas jednak podać objaśnienia tego zjawiska. Postaram się uczynić to obecnie na podstawie wyników, podanych w innej mojej publikacji³⁾, biorąc również pod uwagę wpływ wyciągania nici stosowanego podczas przedzenia. Przedtem jednak pragnę omówić niektóre prace z lat ostatnich, w których poruszona jest sprawa samoistnego zmatowienia jedwabiu.

A. Szpitalny⁴⁾ nie zauważył powstawania mlecznych plam na jedwabiu z wiskozy o normalnej zawartości siarczku węgla pod wpływem znacznych nawet wahań zawartości kwasu siarkowego i siarczku cynku w kąpeli koagulacyjnej. Zapewne było to spowodowane warunkami jego doświadczeń, które mogły być takie, że granica mlecznych plam nie została osiągnięta. Zdaniem autora, wydzielanie się siarkowodoru i siarczku węgla może być w równej mierze przyczyną powstawania pustych przestrzeni w niteczkach. Poza tym niteczki takie mają powierzchnię szorstką, na której zatrzymują się różne osady, co uważa on za prawdziwą przyczynę powstawania mlecznych plam, gdyż sama matowość z natury rzeczy musiałaby być równomierna. Autor stwierdza, że matowy jedwab otrzymuje się przy znacznym obniżeniu zawartości siarczku sodu w kąpeli koagulacyjnej. Wreszcie polemizuje z moim poglądem, że opisane przez J. M. Prestona⁵⁾ pęknięcia między skórka a rdzeniem, spowodowane różnicą w budowie, nie tłumaczą opisanych przeze mnie pustych przestrzeni.

A. Meos⁶⁾ stwierdza również, że włók-

³⁾ Przemysł chem. 22, 463 (1938).

⁴⁾ Iskusstwennoje Wołokno Nr 8, 55, 1934.

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 50, 199T (1931); *Modern Textile Microscopy*, Londyn 1933, str. 82.

⁶⁾ Iskusstwennoje Wołokno Nr 2, 112, (1935).

¹⁾ Praca referowana na X Międzynarodowym Kongresie Chemii w Rzymie.

²⁾ Przemysł chem. 19, 42 (1935).



na, otrzymane z niedość dojrzałej wiskozy lub przy nadmiernym stężeniu kwasu siarkowego, mają nierówną powierzchnię, na której zatrzymują się osady i z której trudniej jest usunąć siarkę przy desulfuracji. To są, jego zdaniem, przyczyny powstawania plam.

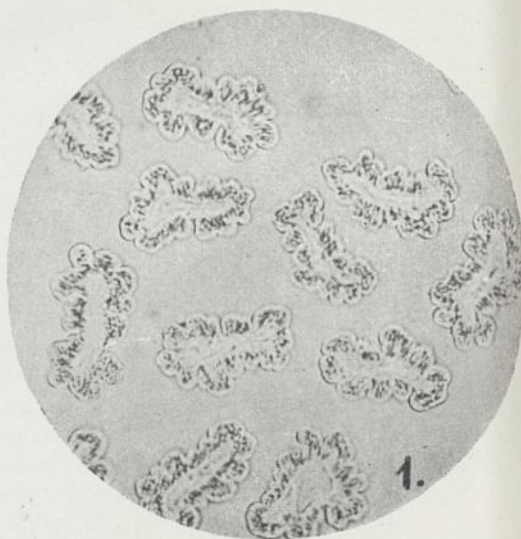
Moim zdaniem, zjawisko mleczych plam lub smug, albo też całkowicie mleczonego jedwabiu spowodowane jest pewnymi zakłóceniami produkcji, z których najbardziej typowym jest niedostateczna dojrzałość wiskozy. Jak w swoim czasie zaznaczyłem, plama czy smuga jest tylko zjawiskiem przejściowym do całkowitego zmatowienia, które następuje przy użyciu jeszcze mniej dojrzałej wiskozy. W rzeczywistości dojrzałość wiskozy w jej masce nie jest zupełnie jednakowa, więc przy niezbyt znacznym przekroczeniu granicy przechodzi przez dyszę na zmianę wiskoza dostatecznie i niedostatecznie dojrzała, tworząc odpowiednio błyszczące i zmatowane odcinki nici. Przy większej ilości odcinków matowych uwidoczniają się one w postaci plam czy smug. Tego rodzaju jedwab nie jest słabszy od jedwabiu o normalnym połysku, co dowodzi, że przebieg samej regeneracji celulozy jest normalny.

Nie da się to powiedzieć o produkcji wyprzedzonym z kąpeli o niskiej, mniejszej niż 17—18%, zawartości siarczynu sodu, lub też o za wysokiej, np. powyżej 12%, zawartości kwasu siarkowego. Taka nie jest również matowa, ale zarazem bardzo słaba. Na skutek zbyt energicznego działania kwasu, rozkład ksantogenianu wyprzedził tu utworzenie się dostatecznie grubej skórki z ksantogenianu cynku; wobec tego nastąpił gwałtowny rozkład wiskozy, uniemożliwiający przedostanie się dużych ilości siarczku węgla i siarkowodoru przez już zregenerowaną celulozę. W ten sposób powstaje gąbczasta struktura celulozy. Te same zjawiska gąbczastej budowy otrzymuje się również przy bardzo znacznym opóźnieniu rozkładu we wnętrzu niteczki, np. przy przedzeniu wiskozy o wysoce nadmiernej zawartości siarczku węgla, które to próby opisałem w cytowanej pracy. Zrozumiałe jest, że nawet stosując wiskożę o normalnym składzie i o normalnej dojrzałości, trzeba zawartość kwasu siarkowego w kąpeli koagulacyjnej utrzymywać w wąskich granicach.

Możliwe jest, że jedwab zmatowany składa się z niteczek o nierównej powierzchni, zupełnie obiektywne jednak stwierdzenie tego jest trudne. Jeśli jest tak istotnie, to już sama nierówność powierzchni spowodowałaby większe rozproszenie padającego światła, a zatem zmniejszenie połysku, nie-

zależnie od tego, czy wywołuje to zatrzymywanie osadów i siarki. Tutaj ograniczę się do rozpatrzenia sprawy pęcherzyków powietrza.

Wreszcie, jeśli chodzi o wybitną różnicę struktury micelarnej skórki i rdzenia, która spowodowała wspomniane pęknięcia, to p. J. M. Preston był tak łaskaw wy-



Rycina 1.

jaśnić mi listownie, że pęknięcia stwierdzone zostały przez niego na jedwabiu innego zupełnie rodzaju, niż opisany przeze mnie. Zresztą wyciąganie nici przy przedzeniu, powodujące, jak wiadomo, zwiększenie stop-

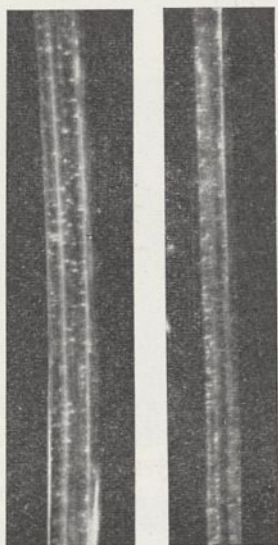


Rycina 2.

nia orientacji, przeciwdziała zarazem zmatowaniu jedwabiu. Większy stopień orientacji micel w skórce nie jest więc z pewnością przeszkodą dla przenikania przez nią kropelek siarczku węgla.

Niedawno A. Zart⁷⁾ również podał, że zmatowienie jedwabiu na skutek powstawania pustych przestrzeni w niteczkach ma za przyczynę niewłaściwy stosunek prędkości koagulacji i rozkładu ksantogenianu. Zwraca on uwagę, że dla wytworzenia połyskliwej nici konieczne jest powstanie skórki, zabezpieczającej wiskozę przed zbyt gwałtownym rozkładem. Wiskoza niedojrzała nie może jej wytworzyć, gdyż koaguluje zbyt wolno.

Wpływ zawartości $ZnSO_4$ w kąpeli koagulacyjnej na granicę mlecznych plam zbadano na przekrojach niteczek jedwabiu z wiskozy o nadmiernej zawartości CS_2 (50% na α -celulozę), wyprzedzonego w dwu kąpielach, różniących się tylko tym, że jedna zawierała 1% (rycina 1), druga zaś 5% $ZnSO_4$ (rycina 2). Niteczki o grubości 5,5 den widzimy tu w 650-krotnym powiększeniu. Druga z wymienionych prób odznaczała się większą matowością, co spowodowane jest utworzeniem się grubszej, niż przy 1%, warstwy pęcherzyków powietrza

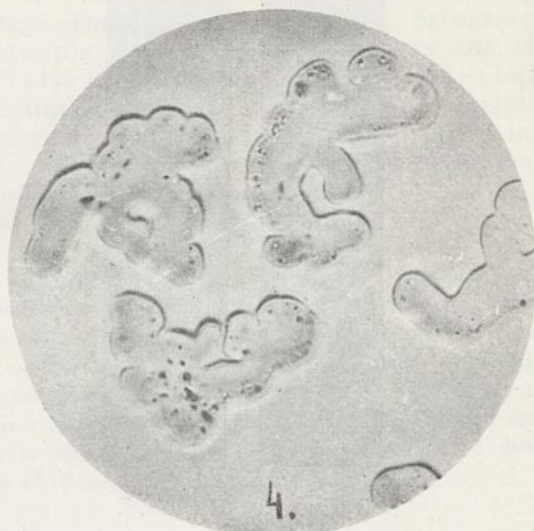


Rycina 3. Rycina 5.

niekiedy wypełniających cały przekrój niteczki. Widzimy więc, że przepuszczalność skórki dla kropelek siarczku węgla jest tym mniejsza, im wyższy stopień podstawnienia cynkiem.

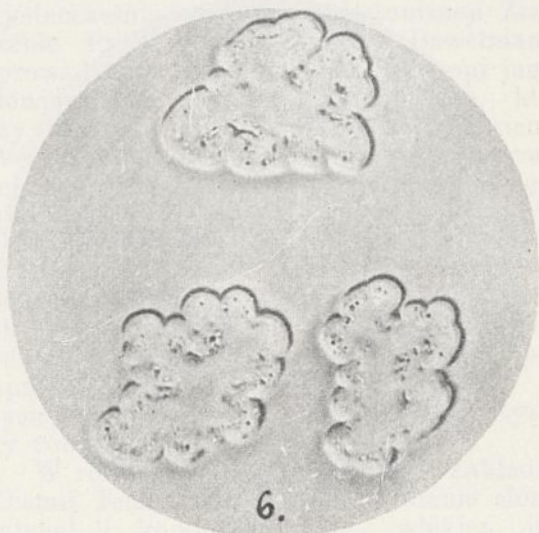
To samo stwierdza się dla jedwabiu z wiskozy o normalnym składzie, lecz niedojrzałej (l. Hott.=11), która dała w obu wymienionych kąpielach zmatowany jedwab (grubość niteczek 3 den), przy czym i tu przy 5% $ZnSO_4$ połysk był słabszy. Niteczki z obu prób uwidocznione są zarówno z boku (400-krotne powiększenie), jak i w przekroju poprzecznym (1400-krotne

powiększenie). Do 1% $ZnSO_4$ odnoszą się ryciny 3 i 4, do 5%—ryciny 5 i 6. (Na tych i następnych przekrojach, prócz pęcherzyków na peryferii niteczek, widoczne są pęknięcia w głębi, których nie bierze się tu pod uwagę).



Rycina 4.

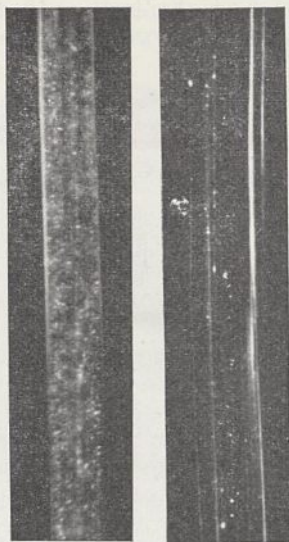
Wszystkie dawniejsze i obecnie omówione próby jedwabiu wyprzedzone zostały zupełnie bez naprężania czy wyciągania, które jest czynnikiem silnie przeciwdziałającym zmatowaniu. W poniżej omówionych próbach przeprowadzono nić między dyszą a szpulą przez dwie rolki, z których druga obracała się szybciej, niż pierwsza, przez co nić podlegała wyciąganiu w stanie plastycznym. Przy tych samych, co poprzednio, warunkach otrzymano z kąpeli zawierającej 1% $ZnSO_4$ jedwab (grubość niteczek 3 den) z normalnym połyskiem (ryciny 7 i 8), z kąpeli zaś zawierającej 5% $ZnSO_4$ —jed-



Rycina 6.

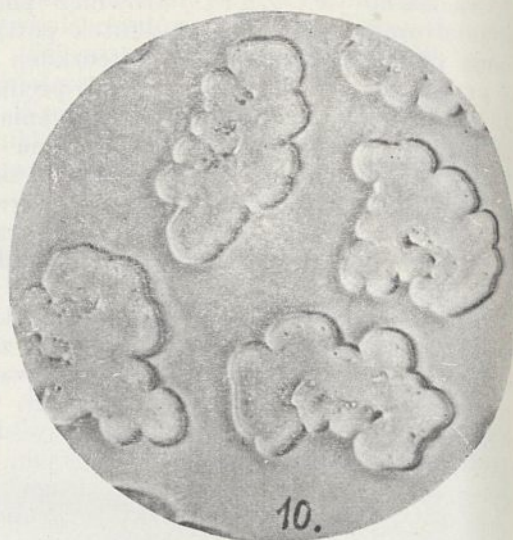
⁷⁾ Chem.-Ztg. 60, 213 (1936).

wab lekko zmatowony (ryciny 9 i 10). I tu widoczna jest mniejsza przepuszczalność skórki silniej podstawionej cynkiem, więk-

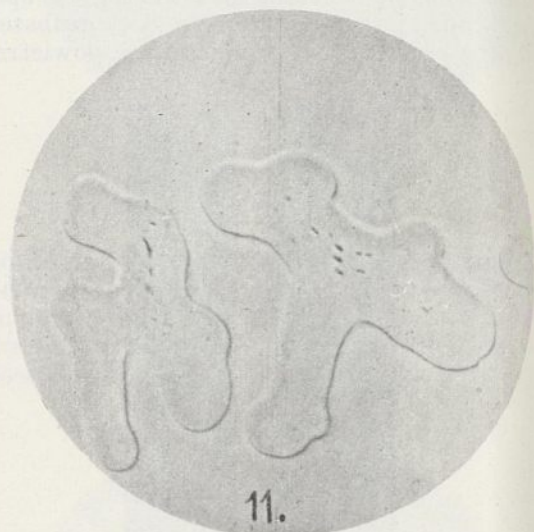


Rycina 7. Rycina 9.

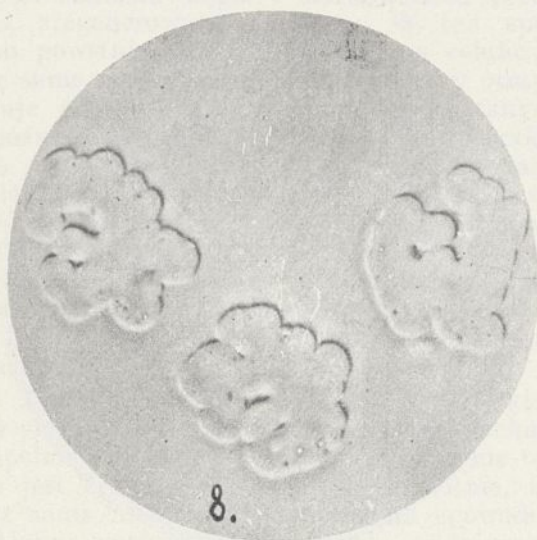
sza zaś w porównaniu z próbami poprzednimi. To ostatnie zjawisko można wytłumaczyć większą przepuszczalnością zregenerowanej celulozy o wyższym stopniu orientacji micel. Istotnie, chaotyczny układ pałeczkowatych elementów stanowi skomplikowaną sieć z długimi i krętymi drogami, gdy w układzie równoległym muszą istnieć liczne i proste drogi, czyli szpary między równoległymi paczkami złączonych micel. Być może jednak, wpływ decydujący ma nie większa przepuszczalność gotowej błonki, lecz większa odporność „zorientowanego” ksantogenu na kwas, powodująca przedłużenie okresu rozkładu, podczas którego prze-



Rycina 10.



Rycina 11.



Rycina 8.



Rycina 12.

nikanie siarczku węgla przez skórę jest łatwiejsze, niż po zregenerowaniu celulozy.

Wpływ dojrzałości, stwierdzony dawniej na wiskozach o zwiększonej zawartości CS_2 przy przedzeniu bez wyciągania, wykazują również niteczki jedwabiu z wiskozy o zwykłym składzie i przy przedzeniu z wyciągnięciem. Przedstawione są przekroje niteczek o grubości 5,5 den (powiększenie 1000-krotne) z kąpieli zawierającej 1% $ZnSO_4$ przy liczbie Hottenrotha 8, dającej jedwab o normalnym połysku (rycina 11), i przy liczbie Hottenrotha 11 (rycina 12), dającej jedwab z mlecznymi plamami. Porównanie tych przekrojów z innymi, tu nie przedstawionymi, raz jeszcze potwierdza opisany już wpływ zawartości siarczku cynku w kąpieli na przepuszczalność skórki.

Streszczenie.

„Mleczny” wygląd jedwabiu wiskozowego spowodowany jest pęcherzykami powietrza, pozostającymi po wyparowaniu kropelek siarczku węgla utworzonego z rozkładu

ksantogenianu pod skórką niteczek. Przepuszczalność skórki dla kropelek siarczku węgla jest tym mniejsza, im wyższy stopień podstawienia sodu cynkiem. Przepuszczalność jest większa, gdy micelle są zorientowane w kierunku osi niteczki.

Wyrażam serdeczne podziękowanie Dyrekcji Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu w osobach pp.: Prezesa inż. F. Wiślickiego i Dyrektora M. Hertza, za umożliwienie mi wykonania niniejszej pracy, oraz pp. inż. J. A. Hertzowi i inż. St. Wydrzyckiemu za wykonanie mikrofotografij.

SUMMARY.

„Milky” appearance of viscose rayon is caused by air bubbles, remaining under the skin of filaments after evaporation of the droplets of carbon disulfide formed in the course of xanthate decomposition. The permeability of the skin for carbon disulfide droplets is the smaller the higher the degree of substitution of sodium by zinc. The permeability is greater, when micelles are arranged in the direction of filament axis.

Słoma i włókno konopi

Sur le chaume et la fibre de chanvre

W. KRASZEWSKI i St. HERMANOWICZ

Zakład Chemii Technicznej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie

Nadeszło 14 stycznia 1938

W roku 1935 wwieziono do Polski 67 000 ton bawełny i odpadków bawełnianych, wartości 114 mil. zł., a poza tym innych włókien roślinnych za 10 mil. zł. Zmniejszenie importu tych włókien i zastąpienie ich surowcami krajowymi wpłynęłoby dodatnio na poprawę naszego bilansu handlowego.

W Polsce mogą być brane pod uwagę tylko len i konopie. Dokładne poznanie składu chemicznego tych roślin, opracowanie tańszych i lepszych metod wyosobniania włókien, racjonalne wykorzystanie odpadków przy obróbce słomy lnianej i konopnej mogłyby wpłynąć na znaczne obniżenie ceny wyrobów lnianych i konopnych. Wreszcie dokładne poznanie składu chemicznego może doprowadzić do opracowania metody kotonizacji, która umożliwiłaby otrzymywanie fibryli nie osłabionych, mogących w zupełności zastąpić włókna bawełny.

Sprawa kotonizacji jest bardzo aktualna. W Nowej Wilejce została uruchomiona stacja doświadczalna, w której są prowadzone próby kotonizacji lnu, a w ostat-

nim czasie została uruchomiona w Kopyczyńcach w Małopolsce oczyszczalnia konopi, która ma dostarczać surowca do dalszego przerobu. Oczyszczalnia ta może przerobić 20 tysięcy ton surowca dziennie. Celem otrzymania surowca czystego, standaryzowanego i jednocześnie tańszego do kotonizacji Zrzeszenie Producentów Przędzy Bawełnianej sprowadziło w 1938 r. nasiona konopi jugosłowiańskich i oddało plantatorom, którzy obsieli tymi nasionami 450 ha ziemi. Według obliczeń fachowców z przestrzeni tej można będzie otrzymać około 3 tysięcy ton odliścionej słomy konopnej, a z niej około 500 ton czystego włókna.

Światowa produkcja konopi wynosiła według P. Königa w 1913 r. 500 tysięcy ton, obecnie spadła do 200 tysięcy. W latach od 1931 do 1935 przestrzeń zajęta pod uprawę konopi w Polsce obejmowała 32 tysiące ha, z których uzyskano 12 tysięcy ton włókna.

W roku 1937 rozpoczęliśmy w Zakładzie Chemii Technicznej U. S. B. badanie słomy lnianej i konopnej, łyka, włókien itp. różnego pochodzenia, hodowanych w róż-

nych warunkach i obrabianych w różny sposób. Próby te były nam dostarczane przez Lniarską Centralną Stację doświadczalną w Wilnie. Poniżej podajemy metryki 4 prób słomy konopnej, 3 prób łyka i trzech włókna.

Nr 5. Słoma, osobniki męskie—płaskonie z Zakładu doświadczalnego Zagrobela, gleba — czarnoziem, podglebie — les, przedplon — pszenica ozima, nawożenie na ha: obornika 500 q, 40 kg P_2O_5 , 60 kg K_2O , 60 kg azotniaku. Wysiew 100 kg na ha.

Nr 6. Słoma konopi — głowacze jugosłowiańskie z Zakładu doświadczalnego w Kutnie, plon z 1935 r. Gleba—szaro-próchnicza -bielicowa-mocna, przedplon pszenica ozima, nawożenie: obornik 250 q+poplon z łubinu, 50 kg azotu z azotniaku, 40 kg K_2O w supertomasynie i 70 kg K_2O w kaimicie.

Nr 7. Słoma konopi jugosłowiańskich, plon z 1935 r. Zakład doświadczalny Zagrobela, gleba czarnoziem, podglebie les, przedplon pszenica ozima, nawożenie: obornik 500 q, 40 kg P_2O_5 , 60 kg K_2O i 60 kg N 100 kg na ha.

Nr 8. Konopie południowe, osobniki męskie, grube, ogród U. S. B. w Wilnie. Gleba bielica, przedplon pszenica, nawożenie: 100 kg N (saletrzak), 50 kg P_2O_5 z supertomasyną 29,55%-owej, sól potasowa 25,5%-owa 80 kg K_2O . Wysiew 75 kg na ha co 20 cm w rzędy.

Nr 10. Łyko konopi, dekortykowanych systemem Piotrowskiego plon z 1936 r. gleba bielica, przedplon pszenica, nawożenie: 100 kg N (saletrzak 15%) 50 kg P_2O_5 z supertomasyny 29,55%-owej sól potasowa 25,5-owa 80 kg K_2O . Wysiew 75 kg na ha, co 20 cm w rzędy. Dekortykowanie na mokro. Gat. I

Nr 11. Łyko konopi dekortykowanych plon z 1936 r. z ogrodu U. S. B. w Wilnie, gleba bielica, przedplon pszenica, nawożenie:

100 kg N (saletrzak 15%) 50 kg P_2O_5 z supertomasyny 29,55-owej, 80 kg K_2O z soli potasowej 25,5-owej. Wysiew 75 kg na ha co 20 cm w rzędy. Dekortykowanie na mokro systemem Piotrowskiego. Gat. II

Nr 12. Łyko konopi dekortykowanych jugosłowiańskich, plon z 1936 r. z ogrodu U. S. B. w Wilnie. Gatunek III Gleba bielica, przedplon pszenica. Nawożenie: 100 kg N (saletrzak 15%), 50 kg P_2O_5 z supertomasyny 29,55%-owej, 80 kg K_2O z soli potasowej 25,5%-owej. Wysiew 75 kg na ha, co 20 cm w rzędy. Dekortykowanie na mokro systemem Piotrowskiego.

Nr 27. Konopie trzepane, plon z 1935 r. materiał mieszany, słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międlna na międlarce systemu Piotrowskiego, trzepane ręcznie.

Nr 28. Konopie czesane, plon z 1935 r. materiał mieszany, słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międlna na międlarce systemu Piotrowskiego, trzepane ręcznie.

Nr 29. Wyczeski konopi, plon 1935 r. materiał mieszany, słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międlna na międlarce systemu Piotrowskiego, trzepane ręcznie.

Próby Nr. 27, 28 i 29 pochodzą z działu przeróbki Lniarskiej Centralnej Stacji Doświadczalnej w Wilnie.

Wszystkie próby były badane w sposób jednakowy: wilgoć oznaczyliśmy przez suszenie odważonych w naczynku wagowym prób w 110° do stałej wagi, w tych samych próbach oznaczyliśmy zawartość popiołu.

Wyciąg benzenowo-alkoholowy 1:2; wysuszoną próbę ługowano w przyrządzie Soxhleta. Pozostałość po ługowaniu wysuszono w temperaturze pokojowej i podzielono na dwie części, jedna służyła do oznaczania wyciągu wodnego, druga do—wyciągu ługowego.

Wyciąg wodny: odważoną próbę ługo-

Z E S T A W I E N I E W Y N I K Ó W

Słoma i łyko

	Nr 5	Nr 6	Nr 7	Nr 8	Nr 10	Nr 11	Nr 12
Wilgoć	7,91%	8,33%	6,99%	6,53%	10,31%	10,18%	10,98%
Popiół	3,46 „	3,70 „	3,20 „	3,46 „	5,83 „	6,60 „	6,57 „
Wyciąg benzenowo-alkoholowy	5,44 „	4,38 „	4,87 „	3,57 „	5,80 „	5,08 „	8,10 „
Wyciąg wodny	8,12 „	8,17 „	12,50 „	8,20 „	12,50 „	10,72 „	11,31 „
Wyciąg 1%-owym ługiem	26,46 „	27,10 „	23,14 „	23,20 „	22,86 „	22,66 „	21,80 „
Pentozany	18,33 „	18,52 „	18,81 „	19,65 „	7,64 „	9,53 „	9,65 „
Lignina	20,03 „	18,71 „	18,79 „	20,60 „	5,91 „	4,76 „	5,43 „
Celuloza czysta	41,54 „	37,38 „	37,52 „	41,66 „	55,22 „	50,67 „	50,95 „
Popioły w celulozie surowej	0,58%	0,59 „	0,67%	0,53 „	0,64%	0,89 „	0,86%
Pentozanów „ „	2,28 „	4,32 „	7,86 „	4,54 „	2,37 „	8,08 „	3,17 „

Konopie trzepane, czesane, wyczeski

	Nr 27	Nr 28	Nr 29
Wilgoć	6,56%	6,74%	6,63%
Popiół	1,48 „	1,50 „	1,74 „
Wyciąg benzen.-alkohol.	2,61 „	2,06 „	2,11 „
Wyciąg wodny	5,62 „	3,31 „	4,83 „
Wyciąg 1%-owym ługiem	19,97 „	22,60 „	19,00 „
Pentozany	4,32 „	4,60 „	4,32 „
Lignina	5,60 „	4,14 „	5,60 „
Celuloza czysta	71,53 „	77,51 „	75,31 „
Popiołu w celulozie	0,26 „	0,48 „	0,32 „
Pentozanów „	0,00 „	0,00 „	0,00 „

wano w ciągu 45 minut na łaźni wodnej w temp. 75—80° 200-oma cm³ wody.

Wyciąg ługowy: odważoną próbę ługowano 150-oma cm³ 1%-owego ługu w ciągu 45 minut w temperaturze pokojowej.

Wyniki przeliczono na produkt pierwotny.

Ligninę oznaczyliśmy sposobem Königa 72%-owym kwasem siarkowym, pentozany metodą Tollensa, a celulozę sposobem Gross - Bevana. Największą trudność przedstawiło rozdrobnienie prób do ozna-

czenia celulozy i często otrzymanywane wyniki różniły się bardzo znacznie. W poniższym zestawieniu podaliśmy średnią z trzech oznaczeń.

Zestawienie.

Słoma, lylko i włókno są zwykle oceniane na podstawie cech zewnętrznych, taka ocena „na oko” może być często przyczyną sporów. Przystępując do badań chcieliśmy się przede wszystkim przekonać, czy analiza chemiczna może decydować o jakości, a tym samym i wartości pieniężnej konopi i lnu. Niestety ilość wykonanych badań jest jeszcze zbyt mała, aby można było z wyników wysnuwać odpowiednie wnioski.

Być może że przy masowym przerobieniu konopi, jak to zamierza Zrzeszenie Producentów Przędzy Bawełnianej, opłaci się wyosobnianie z odpadków wosku, którego stałe są następujące: t. top. 73—74°, Liczba jodowa 22,2—22,8. Liczba kwasowości 46—47, Zw. niezmydlających się 11%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser geben eine Zusammenstellung von Ergebnissen ihrer Untersuchungen an Stroh, Bast und Fasern verschiedener Hanfarten, die in gewissen Gegenden Polens versuchsweise aus jugoslawischem Samen gezüchtet wurden.

O garbnikach syntetycznych¹⁾

Sur les matières tannantes synthétiques

T. DOMAŃSKI i B. GRZYCZYŃSKI

Nadeszło 27 stycznia 1939

Lignoza S. A. Katowice, Wytwórnia Krywałd, Laboratorium

Wzrastające użycie garbników syntetycznych, jakie obserwujemy zagranicą, uzasadnione jest dobrymi wynikami, co do których wypowiadają się często zagraniczne przemysły garbarskie i zakłady doświadczalne, oraz możliwością bardzo różnorodnego ich zastosowania²⁾.

Garbniki syntetyczne bowiem nie tylko mogą być używane samodzielnie do garbowania specjalnych gatunków skór i futer, ale również już w niedużym dodatku

do garbników naturalnych wywołują cenne efekty jak rozjaśnianie i zmiękczenie skóry, zwiększanie rozpuszczalności ekstraktów naturalnych i przyspieszanie procesu garbowania. Te ich zalety są powodem, że w niektórych krajach zagranicą istnieje nawet przymus używania ich w mieszankach z ekstraktami naturalnymi.

Odróżnić jednak należy garbniki syntetyczne, które omawiamy, od ługów pocelulozowych również stosowanych w garbarstwie. Ługi te są oczywiście tańsze, zmniejszają jednak w dużym stopniu zdolność do składowania skór i ich wytrzymałość na zerwanie. Wady tej nie wykazują skóry traktowane garbnikami syntetycznymi. Zagadnienie to było ostatnio przedmiotem szczegółowych badań A. K ü n t z e l a i T s i T c h o u n e L i³⁾, którzy wyrażają pogląd, iż zjawisko to stoi prawdopodobnie

¹⁾ Praca referowana na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie 29/6—2/7. 1938.

²⁾ Np. A. Bloemen akcentuje doskonale wyniki, osiągnięte przy garbowaniu samymi garbnikami syntetycznymi w stacji doświadczalnej dla przemysłu skórnego w Walwijk w Holandii. Der Gerber 56, Nr. 1319, 3, (1930).

G. A. Enna, Cuir techn. 56, 236 (1937), wyraża zdanie, że oprócz garbowania formalinowego i tłuszczowego nie ma procesu garbniczego, w którym nie można by stosować dziś garbników syntetycznych np. do bejcowania, przedgarbunku, właściwego garbowania, bielenia, z korzyścią dla tych procesów.

³⁾ Collegium 820, 385—402 (1938).

w związku z charakterem alifatycznym sulfokwasów w ługach, względnie aromatycznym sulfokwasów w garbnikach syntetycznych i bardzo różną skłonnością tych dwóch typów sulfokwasów do hydrolizy na wolny kwas i resztę organiczną.

Roli garbarskiej produktów syntetycznych w innych krajach nie odpowiada zużycie garbników syntetycznych przez polski przemysł garbarski, które wynosi rocznie tylko około 50 ton o wartości 120.000—150.000 zł. Tłumaczyć to należy przede wszystkim tym, że produkty te nie są jeszcze dostatecznie wprowadzone do naszego garbarstwa, a następuje też wysoka ich ceną, wynikającą w dużej mierze z wyłącznego sprowadzania garbników syntetycznych z zagranicy. Inny powód tego faktu tkwi może w mylnym pojmowaniu tych środków zwłaszcza przez poszczególne garbarnie, które będą skłonne uważać garbniki syntetyczne za namiastki i stąd zapewne oczekują cen niższych niż te, które placą za ekstrakty naturalne.

Takie pojmowanie byłoby oczywiście błędne, gdyż mimo nie zawsze uzasadnionej wysokiej ceny—około 3 zł za 1 kg. garbnika syntetycznego — w porównaniu z ceną np. ekstraktu dębowego — 80 gr. za 1 kg., należy odmiennie rozpatrywać kalkulację garbników syntetycznych. Produkty te bowiem już jako nieduże, bo zaledwie kilkuprocentowe dodatki do garbników naturalnych dają wyżej wymienione efekty nie osiągalne w zwykłym garbowaniu. Oczywiście więc jest, że cena tych garbników nie może być porównywana z ceną garbników naturalnych i że kalkulacja stosowania pomocniczych garbników syntetycznych winna opierać się wyłącznie na wynikach nimi otrzymanych z uwzględnieniem ilości niezbędnej do osiągnięcia zamierzonych efektów. Nawet samodzielne garbowanie tymi drogimi garbnikami opłaca się w całym szeregu wypadków, gdzie chodzi o osiągnięcie jak najlepszych wyników na obiektach cennych jak specjalnych skórkach galanteryjnych, zwłaszcza egzotycznych, futrach itp.

Dla polskiego przemysłu garbarskiego sprawa garbników syntetycznych nabiera ostatnio szczególnego znaczenia w związku z zamierzonym wykorzystaniem naszych dużych możliwości produkcji garbników krajowych zwłaszcza świerkowego i dębowego. Garbnik dębowy jest jak wiadomo doskonałym, ale bardzo wolno garbującym środkiem i stąd trudno konkuruje z szybko garbującym ekstraktem *Quebracho*. Stosowanie garbników syntetycznych winno znacznie przyspieszyć, a tym samym potać garbowanie dębowe i w ślad za tym

ułatwić pokrycie znacznej części naszego zapotrzebowania garbników produktami krajowymi.

Względny te a zwłaszcza kwestia samowystarczalności kraju w tej dziedzinie skłoniły nas do wszczęcia prób syntezy tych środków. Dla wyjaśnienia dodajemy, że interesowały nas jedynie produkty kondensacji formalinowej związków aromatycznych, który to typ związków stanowi najważniejszą grupę garbników syntetycznych z klasycznymi *neradolami* na czele.

Kondensacja zachodzi stosunkowo łatwo pomiędzy formaliną a dużą ilością związków aromatycznych, posiadających grupy funkcyjne OH, COOH a przede wszystkim SO₃H, przy czym produkty te na ogół zawsze wykazują mniejsze lub większe efekty garbnicze. Dużą ilość związków takich opisuje już literatura począwszy od pionierów tych syntez *Stiasnego* i *Grassera*. Opisy te są jednak względnie dokładne na ogół tylko w tych wypadkach, w których produkt nie wykazał dużych zalet praktycznych, względnie kalkulował się bardzo drogo, natomiast brak opisu syntezy a zwłaszcza podania składników wyjściowych w wypadkach, w których produkt odpowiada praktycznie wymogom garbarskim. Stanowi to oczywiście naturalną ochronę interesów producenta.

Zachodzi zatem możliwość, że próby nasze obejmowały również syntezy, które były już przez innych przeprowadzone. Praktyczny cel tych prób usprawiedliwiałby zresztą wzorowanie się na produktach zagranicznych, które zdały już egzamin zastosowania. Analiza takich garbników nie wyjaśnia jednakże składników ich syntezy a pozwala tylko na ogólne upodobnienie niektórych własności.

Garbniki syntetyczne w odróżnieniu od naturalnych nie umożliwiają oceny wartości garbniczej jedynie na podstawie określenia ciał garbujących metodą proszku skór nego, gdyż zachodzi często duża różnica pomiędzy tym wynikiem analitycznym a rzeczywistą zdolnością garbowania. Te względy zmusiły nas do przeprowadzenia również laboratoryjnych prób garbowania skóry.

Próby garbowania obejmowały zarówno skóry cielęce, jak i wołowe, podeszwowce. Samo garbowanie przeprowadzano w zlewkach sposobem kadziowym w temperaturze 12—15°, stosując 14 farb o stężeniu 1—3° Bé względnie 1—5° Bé a następnie kilkudniowe garbowanie w kąpieli o wyższej koncentracji, odpowiadającej tzw. ferzence. W ślad za tym następowały manipulacje wykańczające jak płukanie, nathuszczanie itp. Całość procesu zamykała się w okresie około

30-dniowym. Równocześnie próbowano również zmniejszyć ilość i czas kąpieli, co w dużej mierze powiodło się bez widocznego wpływu na jakość garbowanej skóry.

W próbach tych przeprowadzano garbowanie zarówno z samym garbnikiem syntetycznym jak też stosując kombinacje jego z garbnikiem naturalnym (*Quebracho*) w rozmaitych wzajemnych stosunkach oraz wreszcie dla kontroli przeprowadzano zawsze identyczne próby z samym sulfitowanym ekstraktem *Quebracho*. Aczkolwiek garbowanie zachodziło dobrze zarówno z samym garbnikiem syntetycznym jak i też w wysokoprocentowej kombinacji jego z ekstraktem *Quebracho*, to jednak zauważono najlepsze efekty przy stosowaniu mieszaniny zawierającej do 25% garbnika syntetycznego i 75% ekstraktu *Quebracho*.

Wniosek ten jest oparty na razie tylko na próbach z kilkoma naszymi garbnikami syntetycznymi, to też nie jest wykluczone, że w wypadku rozszerzenia tych prób, udział garbnika syntetycznego w mieszaninie garbującej będzie mógł być zmieniony z korzyścią dla poszczególnych etapów procesu garbowania.

* Kwasowość naszych roztworów garbniczych była rozmaita w zależności od rodzaju garbnika syntetycznego i jego ilości w mieszance z ekstraktem naturalnym. Wzrost jej, który powoduje pożądaną pęcznienie skóry, ale równocześnie niepożądane twardnienie jej, musiał być w szeregu wypadkach przez nas hamowany przez stopniowe zubożnianie ługiem. Badania nasze nie upoważniają nas do wypowiedzenia jednoznacznego sądu w sprawie najkorzystniejszej liczbowej wartości pH naszych kombinowanych 25%-owych roztworów garbniczych. Stwierdziliśmy jedynie w kilku wypadkach możliwość podwyższenia tej kwasowości do pH=3 z dobrym wynikiem garbniczym, przy czym jednak z powodzeniem stosowaliśmy początkową mniejszą kwasowość kąpieli np. począwszy od pH=7.

Osiągnięte wyniki garbowania były rozmaite a wśród nich uzyskano również rezultaty dobre, wyrażające się następującymi liczbami w odniesieniu do skór cielęcych (pitlingów):

Wilgoć	13,8%
Popiół	0,9%
Zawartość tłuszczu	8,2%
Substancje wymywalne	9,4%
Skóra właściwa	41,2%
Garbnik związany	26,5%
Wytrzymałość na zerwanie	2,8 kg/mm ²
Rozciągliwość	27% przy obciążeniu 1 kg
Liczba przefarbowania	64,3

Nieco gorsze wyniki, aczkolwiek również dobre, osiągnięto przy garbunku skóry podszwowej. Dla krótkości podajemy w tym

wypadku jedynie liczbę przegarbowania 72 oraz rendement—239.

W opisanych próbach garbowania ujawniło się przede wszystkim bardzo duże działanie rozjaśniające skórę oraz wyraźny wpływ na ilość związanego przez nią garbnika.

Badania laboratoryjne nie dają jednak pełnego obrazu wartości garbników, syntetycznych i dlatego właściwa ocena ich winna opierać się przede wszystkim na obserwacji technicznego procesu garbowania. Niemniej próby te posłużyły nam do eliminacji dwóch naszych produktów syntetycznych, które z kolei poddane zostaną badaniom w skali technicznej. Poniżej podajemy niektóre dane analityczne tych garbników syntetycznych:

	Lignogal AN ⁴⁾	Lignogal BN ⁴⁾
Stan skupienia	proszek	proszek
Barwa	kremowa	szaroliwkowa
Zawartość garbnika	51,5%	41,4%
„ ciał niegarbujących	41,4%	55,1%
„ „ nierozpuszczalnych	0,0	0,0
„ wody	7,1%	3,5%
pH 10%-go roztworu garbnika	1,8	3,0

Reakcje charakterystyczne przebiegają kolejno następująco:

	Lignogal AN	Lignogal BN
Żelatyna	osad	osad
FeCl ₃	nie daje reakcji	nie daje reakcji
Octan ołowiu	osad	osad
Woda bromowa	nie daje reakcji	nie daje reakcji
Reakcja Proctert-Hirsta	osad	osad
Cynchonina	osad	osad

Wreszcie przeprowadzono kilka prób garbowania w skali laboratoryjnej dla porównawczej oceny działania naszych produktów z niemieckimi *taniganami*, w wyniku których stwierdzono dużą na ogół zgodność w efektach garbniczych pomiędzy tymi dwoma garbnikami a *taniganem FCBI*.

Streszczenie.

Autorowie, podkreślając ważność zagadnienia garbników syntetycznych dla garbarstwa polskiego, podjęli próby ich syntezy i podają dane analityczne dwóch garbników syntetycznych (*Lignogal AN* i *BN*), oraz niektóre wyniki laboratoryjnych prób garbarskich w których stwierdzono możliwość korzystnego stosowania kombinacji garbniczej, składającej się z mieszaniny sulfitowanego ekstraktu *Quebracho* oraz *Lignogalu*, w której udział tego ostatniego sięgać może do 25%.

⁴⁾ Nazwy przyjęte przez nas.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber synthetische Gerbstoffe.

Die Verfasser betonen die Wichtigkeit des Problems der synthetischen Gerbstoffe für die polnische Gerberindustrie, berichten über Versuche einer Synthese und bringen

analytische Daten von zwei synthetischen Gerbstoffen (*Lignagal AN* und *BN*); des weiteren berichten sie über laboratoriumsmässige Gerbeversuche und deren Resultate, aus denen die Möglichkeit einer erfolgreichen Anwendung einer Mischung von sulfitiertem Quebrachoe xtrakt und *Lignagal*, dessen Anteil bis 25% beträgt, hervorgeht.

Zachowanie się gumy w niskich temperaturach¹⁾

L'effet des températures basses sur les propriétés du caoutchouc

M. SAGAŁŁO, J. BOBIŃSKA, H. SAGANOWSKI

Nadeszło 28 lutego 1939

Sprawa zachowania się gumy w niskich temperaturach jest w ogóle zagadnieniem bardzo ciekawym, którego rozwiązanie pozwoli może rzucić trochę światła na budowę kauczuku; z punktu widzenia praktycznego bardzo ważne dla lotnictwa i automobilizmu, które używając rozmaitych części gumowych spotykają się często z faktem ich zamarzania, powodującego mniejsze lub większe katastrofy. Zagadnienie to jest szczególnie ważne dla państw północnych, narażonych na surowe zimy, a tym samym na pracę aparatów mechanicznych, szczególnie zaś samolotów i balonów, w niższej temperaturze niż państwa południowe.

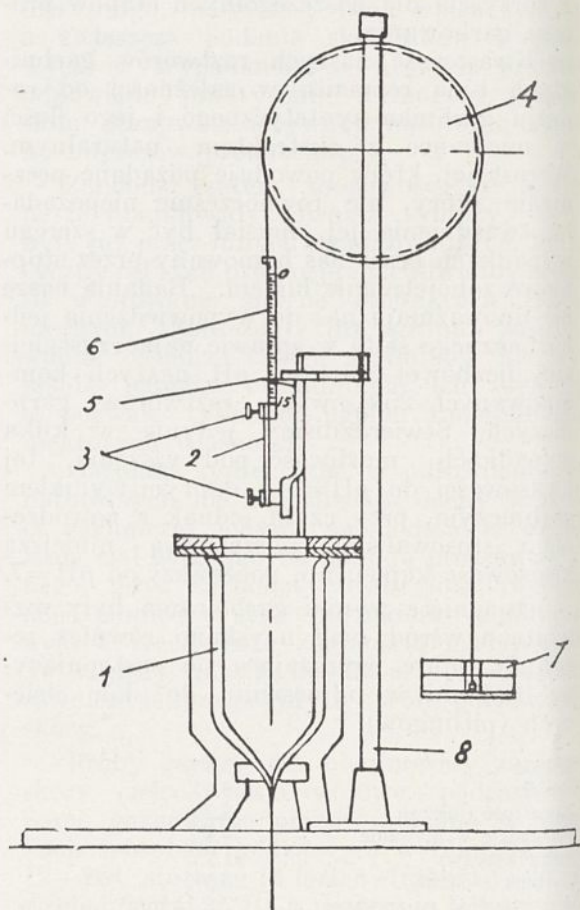
Kłopoty, jakie ma lotnictwo z zamarzającą gumą, zmusiły nas do zajęcia się tym zagadnieniem.

Zjawisko zamarzania kauczuku i gumy znane było oddawna, ale badań ilościowych nie prowadzono i do ostatnich lat nie wyjaśniono w jakiej temperaturze guma traci swe własności elastyczne, w jakim stopniu, jaki wpływ ma na to jej skład itp. Dopiero badania, które przeprowadzili Le Blanc i Kröger²⁾, Tener, Kingbury i Holt³⁾, Kröger⁴⁾, Katz⁵⁾, Gibbon, Gerke i Tingey⁶⁾ wreszcie Chwostowska i Margaritow⁷⁾ rzuciły spory snop światła na to zagadnienie, pozwalając na wyciągnięcie pewnych praktycznych wniosków. Do pełnego opanowania zjawiska jest jednak jeszcze dość daleko.

W pracy naszej oparliśmy się na badaniach Chwostowskiej i Margari-

towa, ponieważ były one prowadzone pod kątem praktycznych zastosowań.

Zaznaczyć jednak trzeba odrazu na wstępie, że wyniki naszej pracy traktujemy narażenie tylko jako pewien przyczynek do rozwiązania zagadnienia zamrażalności gumy, gdyż praca ta nie obejmuje całego szeregu różnych czynników, które mogą mieć duży



Rycina 1.

wpływ na to zagadnienie. Ogłaszamy ją jednak w dzisiejszym jej stanie dlatego, by sprawą tą jako bardzo ciekawą i ważną tak

¹⁾ Praca zgłoszona na Międzynarodową Konferencję Technologii Kauczuku w Londynie w maju 1938 r.

²⁾ Kolloid-Z. 37, 205 (1925).

³⁾ Bur. Standards Techn. Papers Nr 364, str. 367 (1928).

⁴⁾ Gummi Ztg. 43, 649 (1928).

⁵⁾ Gummi Ztg. 41, 23 (1926).

⁶⁾ Rubber Age N. Y. 32, 380 (1933).

⁷⁾ Żur. Rezinowoj Prom. Nr 8, str. 231 (1933).

z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia zainteresować większą liczbę osób i ewentualnie przyczynić się do szeregu nowych badań w tej dziedzinie.

Przechodząc do właściwego tematu podamy najpierw opis aparatu i omówimy metody badań. Aparat stosowany przez nas do badań zamrażalności, który podany jest na rycinie 1, jest modyfikacją aparatu używanego przez badaczy sowieckich. Składa się on z naczynia Dewara (1) z mieszaniną oziębiającą (alkohol + CO₂ stały), tarczy ze żłobkiem (4), podtrzymywanej przez odpowiedni słup (8), uchwyty do zakładania badanych próbek (3), skali na pręcie ebonitowym (6), struny skórzanej, przechodzącej przez wyłobienie tarczy, a doczepionej z jednej strony do pręta ebonitowego, z drugiej zaś do podstawki, na której lokować można odpowiednie ciężary (7) w celu rozciągania próbki.

Do badań używano próbek gumowych w kształcie pierścieni o średnicy wewnętrznej 22 mm, szerokości 2 mm i grubości około 1,7 mm. Próbkę po założeniu na uchwyty rozciągano w powietrzu do odpowiedniej długości, którą mierzono na skali, następnie zaś przez podniesienie naczynia Dewara z mieszaniną oziębiającą umieszczano w środowisku o odpowiedniej temperaturze. Badania przeprowadzano w temperaturze od -10° do -70°. Wahania temperatury wynosiły przy poszczególnych pomiarach maksimum 1,5°, najczęściej jednak wahania te były w granicach około 0,5°. Czas zamrażania przyjęto 5 minut ponieważ, jak stwierdzono, nie było różnicy w wyniku ostatecznym przy zamrażaniu 5, 10, 15, 30 a nawet 45 minut. Zamrażalność próbki wyrażano pozostałym jej wydłużeniem w stosunku do długości pierwotnej, odczytywanym po upływie 1 minuty od chwili zdjęcia ciężaru rozciągającego, nie wyjmując jednak próbki z cieczy.

Odczytania, robione z dokładnością do $\pm 0,3$ mm, przeliczano procentowo w stosunku do połowy obwodu próbki tj. 34,5 mm, wskazówka była tak ustawiona, że po zupełnie luźnym założeniu próbki wskazywała zero na skali.

Przystępując do badań postanowiono powtórzyć najpierw niektóre doświadczenia Ch w o s t o w s k i e j i M a r g a r i t o w a, aby przez nagromadzenie materiału w tej nowej stosunkowo sprawie móc się przekonać o słuszności stawianych twierdzeń.

Przygotowano najpierw dwie mieszanki gumowe nr 1 i nr 2 o następującym składzie:

a) Dla wyjaśnienia jaki wpływ na zamrażanie gumy mieć będzie wydłużenie, w jakim będzie ona zamrażana, próbki obydwóch mieszanek I-iej zwulkanizowanej 40

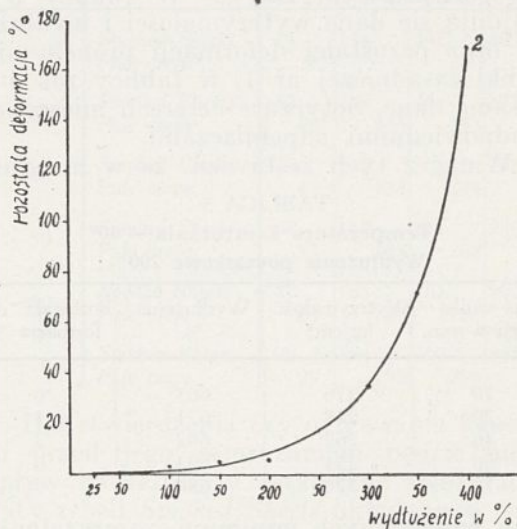
Mieszanka	nr 1	nr 2
Smoked Sheets	100,0	100,0
Siarka	4,0	2,5
Tlenek cynku pieczęć biała	5,0	5,0
Stearyna	0,5	0,5
Olej wazelinowy	—	5,0
Vulkacit Merkapto	0,6	—
Vulkacit Thiuram	0,06	—
Vulkacit P. Extra N	—	1,0

min. w 133°, II-iej 30 min. w 110° badano w temp. -40° przy wydłużeniu początkowym od 25 do 400%. Wyniki otrzymane, zestawione w tablicy 1, potwierdzają wniosek badaczy sowieckich, że zamrażalność gumy wzrasta ze wzrostem wydłużenia w jakim się ją zamraza i że wzrost ten występuje bardzo silnie od 200% wydłużenia. Krzywa na wykresie (rycina 2) dotyczy mieszanki nr 2, widać na niej wyraźnie ten silny wzrost zamrażalności powyżej 200% wydłużenia początkowego.

TABLICA 1
Temperatura zamrażania - 40°

Wydłużenie początkowe %	Pozostała deformacja %	
	mieszanka	
	nr 1	nr 2
25	—	0
50	—	0,5
100	—	3
150	—	5
200	3	6
300	14	35
350	—	72
400	53	169

b) Dla określenia wpływu temperatury wulkanizacji na zamrażalność gumy użyto mieszanki nr 1, której płytki wulkanizowano



Rycina 2.

w temp. 125°, 133° i 143°, po czym kółka z nich wycięte badano w temp. -40° przy

wydłużeniu początkowym 200%. Wyniki otrzymane zestawione są w tablicy 2. Nie widać tutaj tego wyraźnego polepszenia się odporności na zamrażanie ze skróceniem czasu wulkanizacji, a więc nie potwierdził się wniosek badaczy sowieckich, że podwyższenie temperatury wulkanizacji, a tym samym skrócenie czasu wulkanizacji, zmniejsza zamrażalność.

TABLICA 2
Temperatura zamrażania - 40°. Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min.	Pozostała deformacja %		
	Temp. wulkan. 125°	Temp. wulkan. 133°	Temp. wulkan. 143°
5	—	—	63
10	—	—	19
15	41	—	—
20	—	6	8
30	14	5	6
35	7	—	8
40	—	3	7
50	—	5	8
60	—	6	8
70	—	9	9
80	—	—	11
100	—	—	17
120	—	—	19

c) Wpływ napełniaczy zbadano na czterech mieszankach, które w stosunku do mieszanki zasadniczej nr 1 miały po 10 części objętościowych I-sza sadzy *Thermax*, II-ga ZnO pieczęć biała, III-cia sadzy *Arrow* i IV-ta PbO.

Płytki każdej z tych mieszanek wulkanizowano w 143° w czasie od 10 do 100 minut, po czym kółka z nich badano na zamrażalność w temperaturze - 40° przy wydłużeniu początkowym 200%. W tablicy 3-ej znajdują się dane wytrzymałości i wydłużenia oraz pozostałej deformacji próbek mieszanki zasadniczej nr 1, w tablicy zaś 4-ej te same dane, dotyczące czterech mieszanek z odpowiednimi napełniaczami.

Widać z tych zestawień, że w mieszan-

TABLICA 3
Temperatura zamrażania - 40°
Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min.	Wytrzymałość kg/cm ²	Wydłużenie %	Pozostała deformacja %
20	276	663	6
30	248	671	5
40	262	692	3
60	254	693	6
70	220	680	9

kach napełnionych minimum zamrażalności przypada już na lekkie przewulkanizowanie. Przy większych wydłużeniach minimum to przesuwa się wyraźnie w obszar przewulkanizowania, co znowuż nie zgadza się z wnios-

kiem badaczy sowieckich, którzy znaleźli, że największą odporność na zamrażanie wykazuje guma w optimum wulkanizacji.

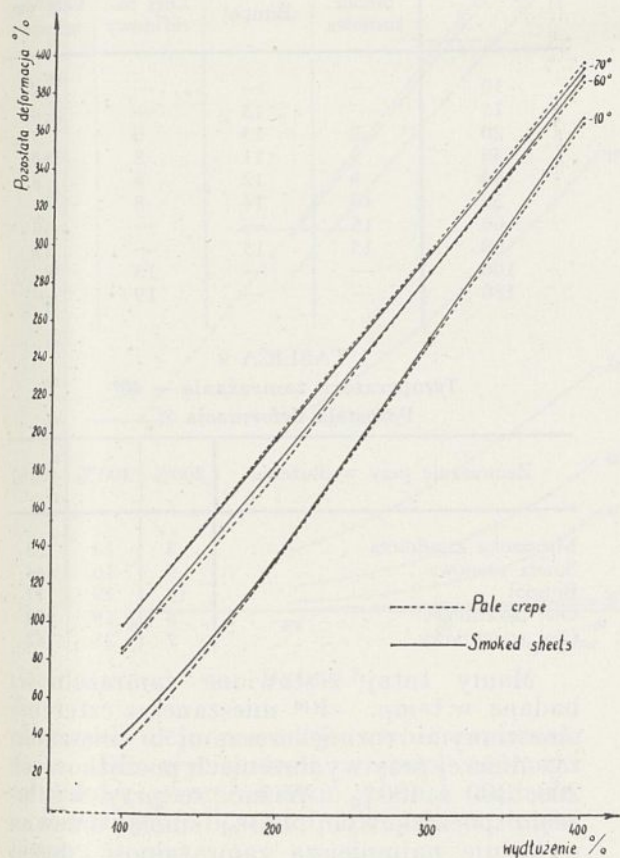
Zwracając uwagę na rozbieżności wyników pracy Chwośtowskiej i Margariłowa i naszej nie chcemy sądzić, że praca badaczy sowieckich była wykonana nieostannie, wszystko bowiem przemawia za tym, że wykonano ją bardzo systematycznie z dużym nakładem pracy i znajomości rzeczy, lecz zwrócić chcemy uwagę na to, jak trudno jest niekiedy w pracach nad gumą odtwarzać wyniki otrzymane przez jakiegoś badacza. Mieszanka gumowa ma charakter bardzo złożony, nawet najprostsza zawiera około pięciu składników, z których prawie żaden nie jest czystym związkem chemicznym. Składniki stosowane pod pewną nazwą mogą się różnić charakterem i ilością zanieczyszczeń, kształtem i wielkością cząstek,

TABLICA 4
Temperatura zamrażania - 40°
Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min. (143°)	Wytrzymałość kg/cm ²	Wydłużenie %	Pozostała deformacja %
<i>Sadza Thermax</i>			
10	—	—	—
20	267	655	12
30	261	650	11
40	240	627	9
50	228	627	9
60	207	616	10
80	219	616	12
100	210	612	13
<i>ZnO pieczęć biała</i>			
10	—	—	—
20	273	673	19
30	267	666	16
40	241	675	12
50	227	676	13
60	233	679	12
80	206	700	16
100	208	700	15
<i>Sadza Arrow</i>			
10	—	—	—
20	218	600	63
30	233	616	53
40	220	603	48
50	212	595	39
60	178	561	35
80	162	543	40
100	162	533	39
<i>PbO</i>			
10	228	700	121
20	217	613	76
30	215	600	79
40	195	569	64
50	214	593	76
60	—	—	—
80	184	544	58
100	183	590	70

charakterem powierzchni itp. własnościami fizycznymi, które wpływać będą w większym lub mniejszym stopniu na różnice otrzymanej z nich mieszanki. Sam kauczuk także jest bardzo różny w zależności od partii, z jaką mamy do czynienia.

Na wyjaśnieniu wpływu na zamrażalność tych trzech omówionych czynników: wydłużenia przy zamrażaniu (wydłużenie początkowe), temperatury wulkanizacji mieszanki i napełniaczy zakończono pierwszą część niniejszej pracy, tj. powtórzenie pewnych badań badaczy sowieckich. Następnie prze-

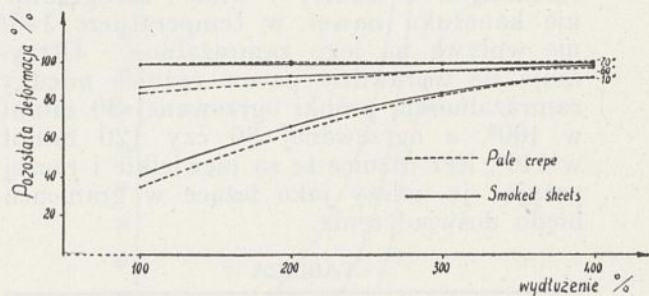


Rycina 3.

szliśmy już do badań według własnego programu, rozwiązując kolejno tematy, które były dla nas interesujące. Przede wszystkim postanowiono zbadać jak zamraża się sam kauczuk i czy uprzednie ogrzewanie go będzie miało wpływ na jego odporność na zamrażanie.

Kauczuk do badania przygotowywano w ten sposób, że płat z beli wkładano, w ramach odpowiedniej grubości, do prasy nagrzanej do temperatury 100° i trzymano w niej 30 minut. Z otrzymanej w ten sposób płytki o względnie gładkiej powierzchni wycinano do badań kółka, które zamrażano następnie w temperaturze od -10° do -70° przy wydłużeniach początkowych od

100% do 400%. Z zestawienia na tablicy 5 i wykresu na rycinie 3 widać, że kauczuk zamraża się bardzo znacznie tak *Smoked Sheets* jak i *Crepe'a*, przy czym zamrażalności w temp. -10°, -30° i -40° różnią się bardzo nieznacznie, znacznie większą różnicę w stracie własności elastycznych otrzymuje się dopiero w -60°. W temperaturze -70° utrata własności elastycznych jest już całkowita. Dla jaśniejszego obrazu wyniki przeliczono następująco w ten sposób, że %-ową pozostałą deformację obliczono w stosunku do wydłużenia początkowego w jakim próbkę zamrażano, a nie w stosunku do połowy obwodu próbki. Rezultaty zawarte w tablicy 6 i wykres na rycinie 4 dają jasny obraz zachowania się kauczuku w niskich temperaturach. W temperaturze -70° całkowita, 100%-owa utrata własności elastycznych przedstawia się przez prostą, prostopadłą do osi rzędnych w punkcie 100.



Rycina 4.

TABLICA 5

Temp. zamrażania °C		% -owa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym			
		100%	200%	300%	400%
-10	<i>Smoked Sheets</i>	14	134	252	369
	<i>Pale crepe</i>	35	—	250	366
-30	<i>Smoked Sheets</i>	47	158	264	377
	<i>Pale crepe</i>	40	135	253	375
-40	<i>Smoked Sheets</i>	49	147	262	368
	<i>Pale crepe</i>	41	133	244	377
-50	<i>Smoked Sheets</i>	60	167	271	380
	<i>Pale crepe</i>	53	163	268	375
-60	<i>Spoked Sheets</i>	87	185	287	391
	<i>Pale crepe</i>	84	180	287	388
-70	<i>Smoked Sheets</i>	99	198	297	395
	<i>Pale crepe</i>	99	199	298	398

Dla stwierdzenia czy ogrzewanie kauczuku przed jego zamrażaniem będzie miało wpływ na rezultaty ostateczne zamrażania, płaty z beli *Smoked Sheets* układano w ramki odpowiedniej grubości i ogrzewano w prasie w temperaturze 100°, 120° i 140° przez 30, 60 i 120 minut, po czym, po 24 godzinach odpoczynku, próbki wycięte z otrzymanych w ten sposób płytek podda-

TABLICA 6

Temp. zamrażania °C		% - owa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym			
		100%	200%	300%	400%
-10	<i>Smoked Sheets</i>	41	67	84	92
	<i>Pale crepe</i>	35	—	83	92
-30	<i>Smoked Sheets</i>	47	79	88	94
	<i>Pale crepe</i>	40	68	84	94
-40	<i>Smoked Sheets</i>	49	74	87	92
	<i>Pale crepe</i>	41	67	81	94
-50	<i>Smoked Sheets</i>	60	84	90	95
	<i>Pale crepe</i>	53	82	89	94
-60	<i>Smoked Sheets</i>	87	93	96	98
	<i>Pale crepe</i>	84	90	96	97
-70	<i>Smoked Sheets</i>	99	99	99	99
	<i>Pale crepe</i>	99	100	99	100

wano zamrażaniu w -40° przy wydłużeniu początkowym 200%. Z wyników przedstawionych w tablicy 7 widać, że ogrzewanie kauczuku nawet w temperaturze 140° nie wpływa na jego zamrażalność. Otrzymuje się wprawdzie pewne różnice między zamrażalnością próbki ogrzewanej 30 minut w 100° , a ogrzewanej 60 czy 120 minut w 140° , lecz różnice te są niewielkie i raczej przyjęć je należy jako leżące w granicach błędów doświadczenia.

TABLICA 7

Temperatura zamrażania -40° . Wydłużenie początkowe 200%	Czas ogrzewania w min.				
	30	60	140	140	140
Temp. ogrzewania °C	100	120	140	140	140
Pozostała deformacja %	147	149	147	139	126

2. Wprowadzenie do mieszanki kauczukowej rozmiękczaczy powoduje jak to wykazują badania różnych autorów zmniejszenie się tarcia wewnętrznego, a przez to przy pewnych napelniaczach (sadze olejowe) zwiększenie się plastyczności. Nasuwało się więc pytanie, czy wprowadzenie do mieszanki rozmiękczaczy powodować będzie i w niskich temperaturach zmniejszenie tarcia wewnętrznego, a tym samym zmniejszenie zamrażalności gumy. Aby odpowiedzieć na to pytanie przygotowano kilka mieszanek, biorąc do badań: smołę sosnową o temp. wrz. 330° — 360° , bitupol (asfalt z ropy naftowej), olej wazelinowy i olej parafinowy. Jako mieszanekę podstawową przyjęto mieszanekę nr 1, do której dodawano 5 części wagowych odpowiedniego rozmiękczacza na 100 części kauczuku. Pozostałą deformację oznaczano w temp. -40° i przy wydłużeniu początkowym 200%. Z wyników zestawionych w tablicy 8 widać, że

najgorzej zachowuje się przy zamrażaniu mieszanka z bitupolem, mieszanki z pozostałymi trzema rozmiękczaczy prawie nie różnią się między sobą. Przy większych natomiast wydłużeniach początkowych zachowanie poszczególnych rozmiękczaczy trochę się zmienia. Ilustruje to tablica 9.

TABLICA 8
Temperatura zamrażania -40°
Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min.	Pozostała deformacja %			
	5 cz. w./100 cz. Sm. Sh.			
	Smola sosnowa	Bitupol	Olej parafinowy	Olej wazelinowy
10	—	—	—	18
15	—	13	—	—
20	9	13	9	7
30	9	11	8	10
40	9	12	8	8
50	10	14	8	—
60	15	—	—	10
80	15	15	—	12
100	—	—	13	—
180	—	—	19	—

TABLICA 9
Temperatura zamrażania -40°
Pozostała deformacja %

Zamrażanie przy wydłużeniu	200%	300%	400%
Mieszanka zasadnicza	3	14	53
Smola sosnowa	9	16	44
Bitupol	11	29	77
Olej parafinowy	8	19	73
Olej wazelinowy	7	21	82

Mamy tutaj zestawione zamrażalności badane w temp. -40° mieszanek z czterema omawianymi rozmiękczaczy i mieszanki zasadniczej przy wydłużeniach początkowych 200, 300 i 400%. Widać, że przy wydłużeniu początkowym 400% smoła drzewna wykazuje najmniejszą zamrażalność. Jeżeli wyniki, otrzymane dla mieszanki ze smołą drzewną, porównamy z wynikami, otrzymanymi dla mieszanki zasadniczej, to zauważymy, że zmniejszenie zamrażalności przez dodatek smoły drzewnej jest bardzo niewielkie. Należałoby tutaj przeprowadzić badania dla rozmaitych gatunków kauczuku, aby sprawdzić, czy zawsze wystąpi ta właściwość smoły.

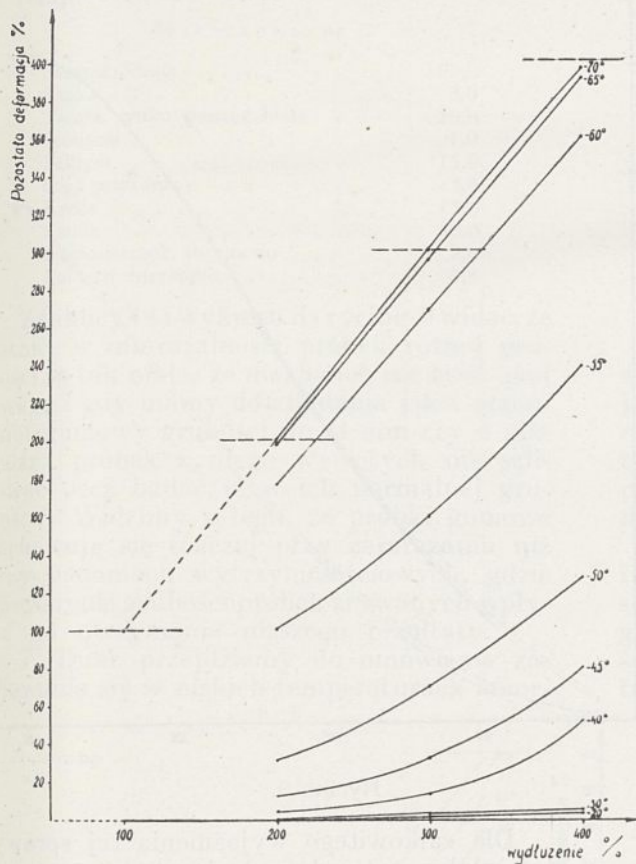
3. Dla badania wpływu różnych ilości rozmiękczacza na zamrażanie gumy do mieszanki zasadniczej nr 3 dodano 5, 10, 15 i 20 części wagowych oleju wazelinowego.

Mieszanka 3

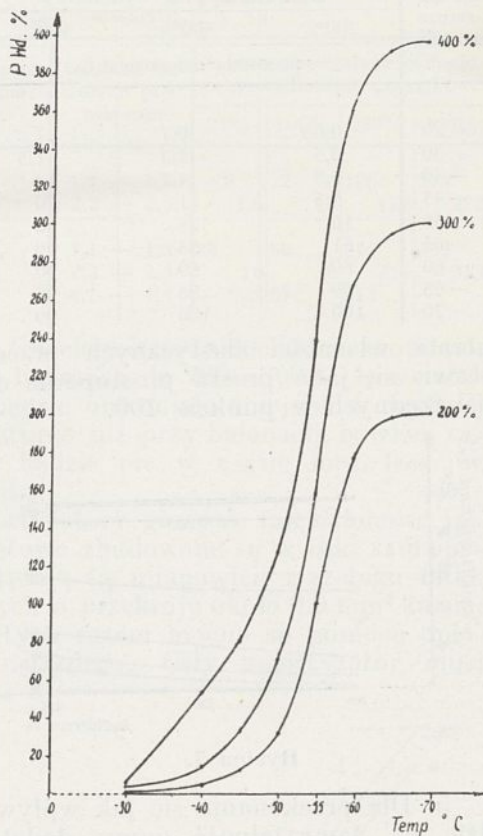
<i>Smoked Sheets</i>	100,0
Siarka	2,5
Tlenek cynku pieczęć biała	5,0
Stearyna	0,5
<i>Vulkacit P. Extra N</i>	1,0

Mieszanki wulkanizowano w temp. 133° w ciągu 8, 10, 13, 16, 20 i 30 minut, po czym oznaczano zamrażalność dla wszystkich tych stopni wulkanizacji. Tablica 10 zawiera najniższe otrzymane rezultaty. Widzimy z niej, że dodanie więcej niż 10 części

wykazują wyraźnie, że z obniżeniem temperatury zamrażalność wzrasta. Między -50° i -60° następuje gwałtowny wzrost zamrażalności następnie wzrost ten maleje i w temp. -70° mamy całkowitą utratę własności elastycznych gumy.



Rycina 5.



Rycina 6.

wagowych oleju powoduje wzrost zamrażalności. Dla wyciągnięcia wniosku ogólnego należałoby przeprowadzić jeszcze badania z rozmaitymi ilościami różnych rozmięczaczy.

TABLICA 10

Temp. zamrażania - 40°	Zamrażanie przy wydłużeniu	mieszanka zasadnicza	Olej wazelinowy			
			5 cz.	10 cz.	15 cz.	20 cz.
Pozostała deformacja %	200%	6	6	6	8	9
	300%	19	15	16	23	21

4. Dla pełniejszego scharakteryzowania zjawiska zamrażania gumy oznaczono dla mieszanki czysto kauczukowej nr 1 wpływ temperatury zamrażania i wydłużenia początkowego. Rezultaty, zestawione w tablicy 11 oraz wykresy na rycinach 5 i 6

Dla jaśniejszego uwidocznienia tego faktu przeliczono dane z tablicy 11 w ten sposób, że oznaczono %-ową pozostałą deformację w stosunku do wydłużenia początkowego

TABLICA 11

Temperatura zamrażania °C	Zamrażanie przy wydłużeniu		
	200%	300%	400%
pozostała deformacja %			
-20	0,1	2	4
-30	1	4	6
-40	3	14	53
-45	13	33	81
-50	32	71	128
-55	101	160	239
-60	177	268	360
-65	198	295	391
-70	200	300	396

w jakim próbkę zamrażano, a nie w stosunku do połowy obwodu próbki. Rezultaty podane w tablicy 12 oraz wykresy na rycinach 7 i 8 wyraźniej może niż poprzednie

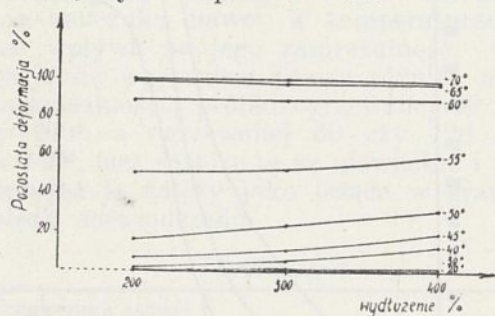
wykazują wpływ temperatury na zamrażalność.

Ten wielki wzrost zamrażalności między temp. -50° i -60° jest tutaj lepiej widoczny, w temp. zaś -70° całkowita, 100%-owa

TABLICA 12

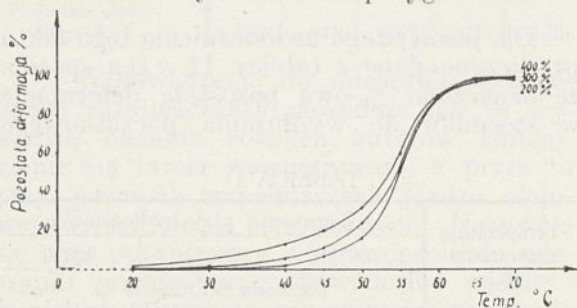
Temperatura zamrażania $^{\circ}\text{C}$	Zamrażanie przy wydłużeniu		
	200%	300%	400%
	pozostała deformacja %		
-20	0,05	0,7	1
-30	0,5	1,3	1,5
-40	1,5	4,7	13
-45	6,5	11	20
-50	16	24	32
-55	51	53	60
-60	89	89	90
-65	99	98	98
-70	100	100	99

utrata własności elastycznych przedstawia się jako prosta prostopadła do osi rzędnych w punkcie 100.



Rycina 7.

5. Dla przekonania się jak wpływać będzie na zamrażalność gumy dodatek do mieszanki antyutleniacza przygotowano 2

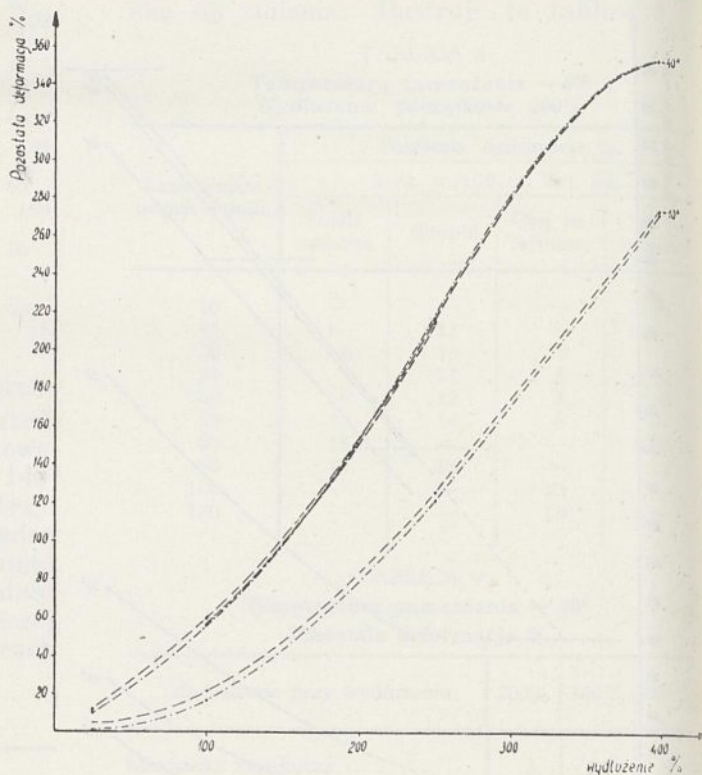


Rycina 8.

mieszanki nr 4 i nr 5, które zwulkanizowano w temp. 143° w czasie 10, 15, 20, 25 i 30 minut, po czym próbki z nich badano na zamrażalność w temp. -40° przy wydłużeniu początkowym 200%.

	Mieszanka nr 4	nr 5
Smoked Sheets	100,0	100,0
Siarka	2,5	2,5
Tlenek cynku pieczęć biała	5,0	5,0
Stearyna	2,0	2,0
Rezinol F ₂	1,0	1,0
Fenyl-β-naftyloamina	—	1,0

Z otrzymanych wyników zestawionych w tabelicy 13 widać, że fenyl-β-naftyloamina w warunkach naszych badań nie zmienia stopnia zamrażalności wulkanizatu ani w kierunku zwiększenia jego odporności, ani też przeciwnym.



Rycina 9.

Dla całkowitego wyjaśnienia tej sprawy należałoby naturalnie badania te przeprowadzić w rozmaitych temperaturach, przy

TABLICA 13
Temperatura zamrażania -40°
Wydłużenie początkowe 200%

czas wulkanizacji w 143° min.	% -owa pozostała deformacja	
	Mieszanka 4	Mieszanka 5
10	33	36
15	16	13
20	11	11
25	9	10
30	9	9

rozmaitych wydłużeniach początkowych i dla rozmaitych antyutleniaczy.

6. Badania, opisane wyżej, przeprowadzone zostały z próbkami grubości 1,7—2,0 mm ponieważ jednak wielokrotnie zachodzi konieczność zbadania zamrażalności jakiejś części gumowej, która posiada inną grubość np. większą, chodziło więc o stwierdzenie czy próbki wycięte z takich przedmiotów muszą być do tego doświadczenia szlifowane, czy też można je badać w gru-

bości ich normalnej. W celu rozstrzygnięcia tego zagadnienia przygotowano mieszankę nr 6, zwulkanizowano ją w płytkach grubości 1, 2 i 4 mm w temperaturze 133° w ciągu 25 min., po czym próbki, wycięte z tych płyt, badano na zamrażalność w temp. -10° i -40°.

Mieszanka nr 6

Smoked Sheets	100,0
Siarka	3,0
Tienek cynku pieczęć biała	20,0
Stearyna	1,0
Faktysa	15,0
Olej parafinowy	2,0
Kreda	15,0
Kaolin	30,0
Pięciosiarczek antymonu	7,0
Vulkacit Merkaptó	0,8

Z tablicy 14 i wykresu na rycinie 9 widać, że różnice w zamrażalności próbek różnej grubości są tak małe, że można ich nie brać pod uwagę i gdy mamy do zbadania jakiś przedmiot gumowy grubości np. 3 mm czy 4 mm można próbek z niego wyciętych nie szlifować, lecz badać je w ich normalnej grubości. Widzimy z tego, że próbki gumowe zachowują się inaczej przy zamrażaniu niż przy badaniach wytrzymałościowych, gdzie zwiększenie grubości próbek zrywanych wpływa na otrzymanie niższego rezultatu.

7. Teraz przejdziemy do omówienia zachowania się w niskich temperaturach amor-

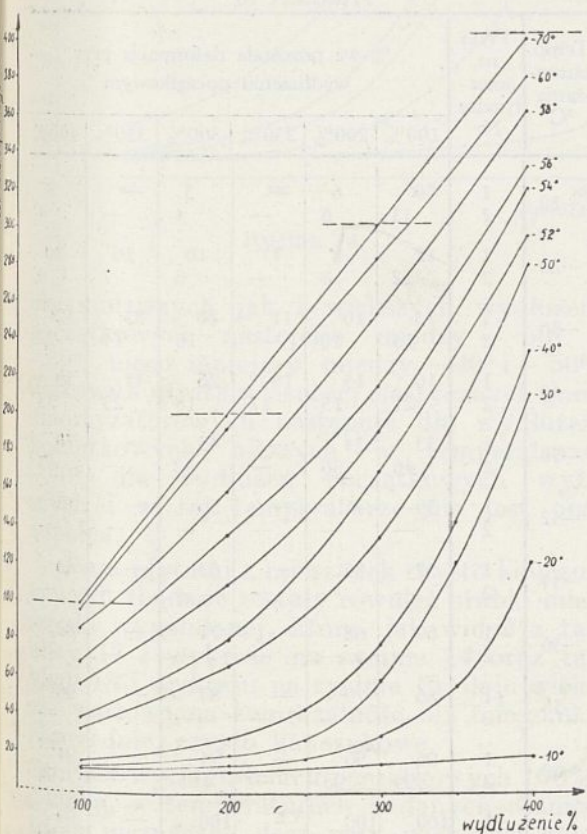
tyzatorów gumowych. Amortyzatory tak lotnicze, jak i balonowe pracują w czasie lotu w temperaturach niskich, przy czym balonowe przy wyciągnięciu maksymalnym do 280%—300%, samolotowe zaś przy wyciągnięciu około 20%. Amortyzatory lotnicze naciągają się dopiero w chwili lądowania

TABLICA 14

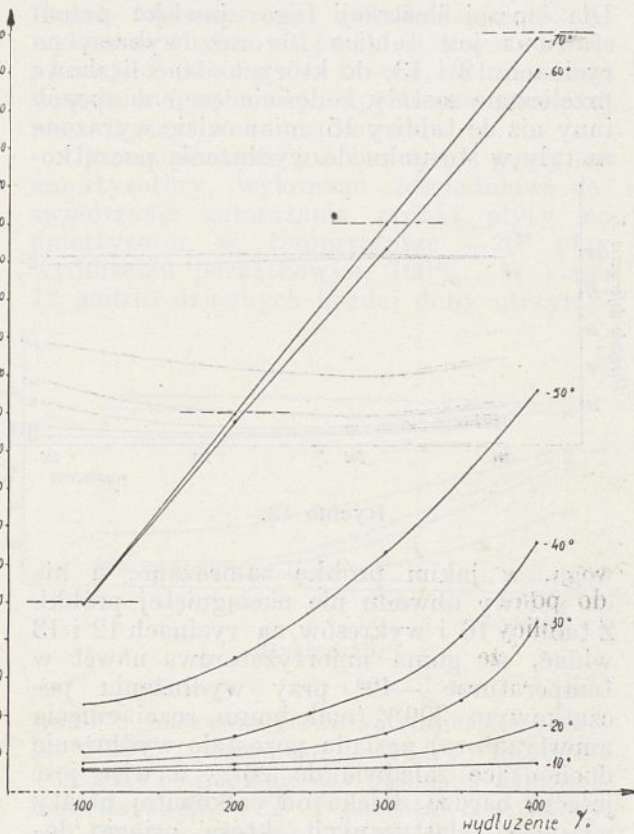
Temperatura zamrażania °C	Grubość badanych próbek mm	% -owa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkow.			
		25%	100%	250%	400%
-10	1,1 — 1,3	4,8	22	126	274
	2,2 — 2,5	1,6	17	122	272
-40	1,1 — 1,3	12	60	216	353
	2,2 — 2,5	10	56	217	353
	4,1 — 4,4	—	57	215	—

aparatu, rozciągnięcie to dochodzić może tak jak i w balonach do 280—300%, lecz naturalnie będzie ono miało miejsce w wyższej temperaturze niż przy balonach, bowiem zachodzić będzie nie w czasie lotu, lecz już na ziemi.

Amortyzatory gumowe tak balonowe jak i samolotowe zbudowane są w taki sam sposób: składają się mianowicie z szeregu niitek gumowych o przekroju około 0,9 mm² każda, ściągniętych razem mocno za pomocą opłotu zewnętrznego. Cały amortyzator musi

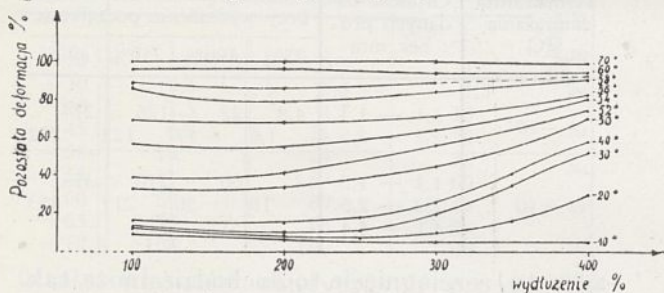


Rycina 10.



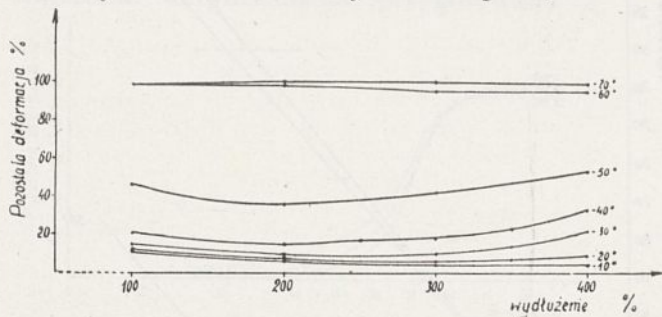
Rycina 11.

być odporny na niskie temperatury, to znaczy nie może w tych temperaturach sztywnieć, kruszyć się, czyli w ogóle tracić swych własności elastycznych. Ponieważ badanie na naszym aparacie amortyzatora w całości, jak również poszczególnych jego nitek gumowych jest stosunkowo kłopotliwe, dlatego pomiary te przeprowadzono na próbkach wycinanych z dostarczonych nam przez odpowiednie fabryki gotowych, zwulkanizo-



Rycina 12.

wanych płatów gumowych, z których miały być cięte nici na amortyzatory. Zamrażalność tych próbek określono w temperaturach od -10° do -70° przy wydluzeniach początkowych od 100% do 400%. Zestawienie liczbowe w tabelicy 15 oraz wykresy na rycinach 10 i 11 wykazują wyraźnie, że guma amortyzatorowa czysto kauczukowa posiada do temp. -40° bardzo małą zamrażalność. Dla lepszej ilustracji tego zjawiska przedstawiona jest tabela 16 oraz wykresy na rycinach 12 i 13, do których dane liczbowe przeliczone zostały z doświadczeń w sposób inny niż do tabelicy 15, mianowicie wyrażone zostały w stosunku do wydluzenia początko-



Rycina 13.

wego, w jakim próbkę zamrażano, a nie do połowy obwodu nie naciągniętej próbki. Z tabelicy 16 i wykresów na rycinach 12 i 13 widać, że guma amortyzatorowa nawet w temperaturze -40° przy wydluzeniu początkowym 300% (maksimum rozciągnięcia amortyzatora) posiada pozostałe wydluzenie dochodzące zaledwie do 26%, a więc jest jeszcze bardzo daleka od całkowitej utraty własności elastycznych, którą osiąga dopiero w temperaturze -70° .

TABLICA 15

Temp. zamrażania °C	Płyta na amortyzator Nr	% -wa pozostała deformacja przy wydluzeniu początkowym					
		100%	200%	250%	300%	350%	400%
-10	1	9	11	—	15	—	19
	2	11	12	—	13	—	15
-20	1	12	15	18	30	56	121
	2	12	15	—	19	24	35
-30	1	13	20	28	59	121	209
	2	15	20	—	31	48	89
-40	1	16	29	44	78	142	232
	2	21	30	42	55	82	131
-50	1	33	67	—	134	—	278
	2	46	71	—	126	—	211
-52	1	39	81	—	169	—	293
	2	—	—	—	—	—	—
-54	1	57	110	—	190	—	318
	2	—	—	—	—	—	—
-56	1	69	136	—	213	—	329
	2	—	—	—	—	—	—
-58	1	86	159	—	252	—	359
	2	—	—	—	—	—	—
-60	1	96	192	—	281	—	377
	2	99	195	—	286	—	380
-70	1	100	199	—	299	—	397
	2	99	199	—	299	—	397

TABLICA 16

Temp. zamrażania °C	Płyta na amortyzator Nr	% -wa pozostała deformacja przy wydluzeniu początkowym					
		100%	200%	250%	300%	350%	400%
-10	1	9	6	—	5	—	5
	2	11	6	—	4	—	4
-20	1	12	8	7	10	16	30
	2	12	8	—	6	7	9
-30	1	13	10	11	20	35	52
	2	15	10	—	10	14	22
-40	1	16	15	18	26	41	58
	2	21	15	17	18	23	33
-50	1	33	34	—	45	—	70
	2	46	36	—	42	—	53
-52	1	39	41	—	56	—	73
	2	—	—	—	—	—	—
-54	1	57	55	—	63	—	80
	2	—	—	—	—	—	—
-56	1	69	68	—	71	—	82
	2	—	—	—	—	—	—
-58	1	86	79	—	84	—	90
	2	—	—	—	—	—	—
-60	1	96	96	—	94	—	94
	2	99	98	—	95	—	95
-70	1	100	100	—	100	—	99
	2	99	100	—	100	—	99

W temperaturze -10° próbki płyt amortyzatorowych posiadają pozostałą deformację bardzo małą, prawie niezależną od wydłużenia początkowego. W miarę obniżania temperatury do -40° zaznacza się dla początkowych wydłużeń 100% i 200% nieznaczny wzrost zamrażalności, dla wydłużeń 300% i wyższych wzrost ten jest już znaczniejszy. Duży skok zamrażalności tak

w granicach temperatur -20° do -30° uwytłaniają się już znacznie. Bardzo duży skok zamrażalności otrzymuje się jak i dla

TABLICA 17

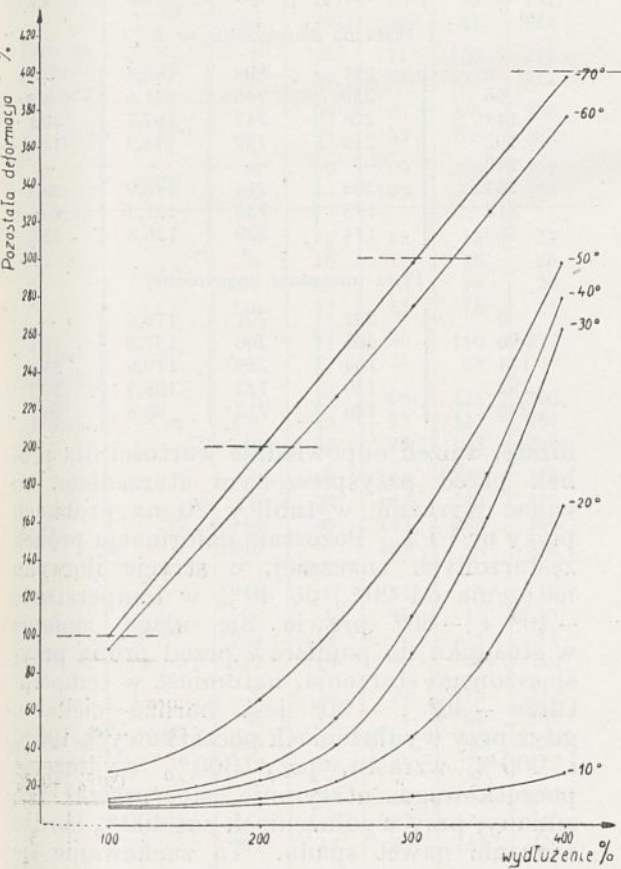
Temperatura zamrażania $^{\circ}\text{C}$	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym					
	100%	200%	250%	300%	350%	400%
-10	9	11	—	15	18	27
-20	10	14	23	46	95	168
-30	12	24	42	90	161	261
-40	14	30	56	110	185	277
-50	28	66	—	155	—	296
-60	93	183	227	275	325	376
-70	100	199	—	298	—	397

TABLICA 18

Temperatura zamrażania $^{\circ}\text{C}$	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym					
	100%	200%	250%	300%	350%	400%
-10	9	6	—	5	5	7
-20	10	7	9	15	27	42
-30	12	12	17	30	46	65
-40	14	15	22	37	53	69
-50	28	33	—	52	—	74
-60	93	92	91	92	93	94
-70	100	100	—	99	—	99

mieszanek poprzednich między temperaturami -50° i -60° . Zamrożenie całkowite następuje w temperaturze -70° . Wyniki badań tej mieszanki potwierdzają to, co wykazane było w pracy Chwostowskiej i Margaritowa, że mieszanki wypełnione są mniej odporne na zamrażanie niż czysto kauczukowe.

Poza opisanym już badaniem gumy na amortyzatory, wykonano sześciodniowe doświadczenie zamrażania próbki płyty na amortyzator w temperaturze -20° przy wydłużeniu początkowym 100%. W ciągu 12 godzin dziennych każdej doby utrzymy-

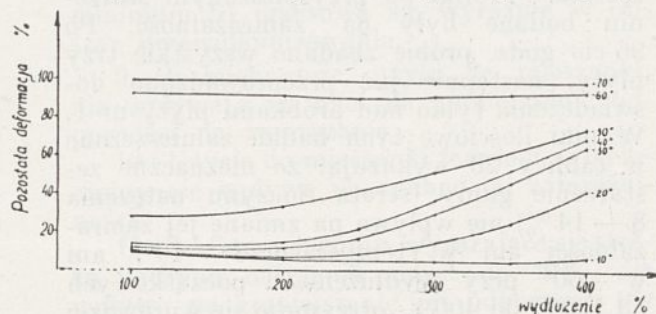


Rycina 14.

dla mniejszych jak i większych wydłużeń początkowych następuje między -50° i -60° , nieco mniejszy między -40° i -50° . Całkowita utrata własności elastycznych gum amortyzatorowych następuje dla wydłużeń początkowych niższych w temperaturze -70° , dla wydłużeń początkowych wyższych i w tej temperaturze nie jest ona zupełna.

Poza płytami z mieszanek czysto kauczukowych zbadane zostały również próbki mieszanki wypełnionej, która, jak widać z tablicy 17 i wykresu na rycinie 14 oraz tablicy 18 i wykresu na rycinie 15, daje większe wartości na zamrażalność niż mieszanki poprzednie, czysto kauczukowe.

Przy wyciągnięciach początkowych 100% i 200% w temperaturach badanych różnice te są nieznaczne, lecz przy większych wydłużeniach początkowych (300% i 400%)



Rycina 15.

wano w naczyniu Dewara temperaturę około -20° (maksimum $-18,5^{\circ}$, minimum $-21,5^{\circ}$), o godzinie 20 obniżano temperaturę do około -22° i pozostawiano naczynie Dewara przykryte z zewnątrz bez dopływania doń CO_2 na następnych 12 go-

dzin. Temperatura o godzinie 8 rano wahała się około -10° . Postępowano w ten sposób przez sześć dób, po czym zdjęto ciężar, wyciągający próbkę i po upływie jednej minuty odczytano pozostałe wydłużenie, które wyniosło 24%. W porównaniu więc z próbą zamrażania 5-ciominutowego wynik ten jest dwukrotnie większy, tam bowiem otrzymano 12%. Próbę tę wykonano w tym celu, by przekonać się, czy amortyzator lotniczy, który wraz z samolotem umieszczony jest zimą w nieogrzewanym hangarze przez czas dłuższy, nie utraci w dużym stopniu swoich własności elastycznych. Okazuje się, że przy wydłużeniu 100% (wydłużenie amortyzatora podczas postoju samolotu jest mniejsze niż 100%) nawet 6 dni przebywania amortyzatora w temperaturze -20° nie jest groźne, a takie warunki w hangarze (temperatura -20° przez 6 dni) zaistnieć mogą w zupełnie wyjątkowych tylko okolicznościach i to jedynie w hangarach prowizorycznych nie stałych, gdyż w tych ostatnich temperatura jest zawsze powyżej 0° .

W celu stwierdzenia, w jaki sposób wpływać będzie na zamrażalność gum amortyzatorowych ich starzenie się, wykonano badania zamrażalności tych gum po próbach przyspieszonego starzenia ich w bombie tlenowej Emersona w temperaturze 60° i przy ciśnieniu tlenu 21,5 atm. W tabelicy 19 zawarte są dane wytrzymałościowe próbek z płyt 1 i 2 na amortyzatory oraz próbek mieszanki wypełnionej przed próbą przyspieszonego starzenia i po tych próbach. Próbki płyty na amortyzator nr 2 starzone były tylko 96 godzin, ponieważ na dalsze próby nie starczyło materiału. Próbki płyty nr 1 jak również płyty mieszanki wypełnionej starzone były w bombie tlenowej dotąd, dokąd nie straciły 30—40% iloczynu nateżenia. Próbki po przyspieszonym starzeniu badane były na zamrażalność. Po 96-cio godz. próbie zbadano wszystkie trzy płyty, następnie już przeprowadzono doświadczenia tylko nad próbkami płyty nr 1. Wyniki ilościowe tych badań zamieszczone w tabelicy 20 wykazują, że nieznaczne zestarzenie gumy (strata iloczynu nateżenia 8—14%) nie wpływa na zmianę jej zamrażalności ani w temperaturze -10° , ani w -60° przy wydłużeniach początkowych od 100% do 400%; otrzymuje się wprawdzie pewne różnice w wartościach pozostałej deformacji, lecz są one stosunkowo niewielkie, zawarte przeważnie w granicach błędu doświadczenia.

W temperaturze natomiast -40° przy wydłużeniu początkowym 400% wartości pozostałej deformacji próbek po 96-cio godzinnej próbie przyspieszonego starzenia są

TABLICA 19

Przyspieszone starzenie godzin	Wytrzymałość kg/cm^2	Wydłużenie %	Iloczyn nateżenia	Strata iloczynu nateżenia %
Płyta na amortyzator nr 2				
0	172	808	139,0	—
96	151	790	119,3	14,2
Płyta na amortyzator nr 1				
0	231	808	186,6	—
96	230	746	171,6	8,0
144	226	742	167,7	10,1
192	215	739	158,9	14,8
240	—	—	—	—
264	208	716	148,9	20,2
312	175	750	131,3	29,6
360	174	729	126,8	32,0
Płyta mieszanki wypełnionej				
0	227	791	179,6	—
96	206	766	157,8	12,1
144	164	729	119,6	33,4
192	150	722	108,3	39,7
240	136	712	96,8	46,1

nizsze, aniżeli odpowiednie wartości dla próbek przed przyspieszonym starzeniem, co widać wyraźnie w tabelicy 20 na próbkach płyty nr 1 i 2. Pozostała deformacja próbek zestarzonych znacznie, o stracie iloczynu nateżenia od 20% do 40% w temperaturze -10° i -60° prawie nie ulega zmianie w stosunku do pomiarów przed próbą przyspieszonego starzenia, natomiast w temperaturze -40° i -50° jest bardzo ciekawe, gdyż przy wydłużeniach początkowych 100% i 200% wzrasta, przy 300% wydłużenia początkowego utrzymuje się prawie bez zmiany, przy wydłużeniach zaś 400% bardzo znacznie nawet spada. To zachowanie się zestarzonych próbek jak również zjawiska, które zachodzą przy zamrażaniu próbek gumy w różnych temperaturach, wskazują na to, że mamy tu do czynienia ze zjawiskami zależnymi od wewnętrznej struktury cząstek kauczuku. Gdyby zachodziło tutaj, w miarę obniżania temperatury, coraz to większe tylko unieruchomienie tych cząstek mielibyśmy krzywe o jednorodnym charakterze. Jednak widzimy, że przy przejściu od temperatury -10° do -30° charakter krzywych się zmienia, jeszcze wyraźniej uwiadcza się ta zmiana w granicach temperatur -50° do -60° . Charakterystyczne jest również to, że w temperaturze -70° utrata własności elastycznych jest całkowita tylko przy wydłużeniach początkowych 100% i 200%, przy wydłużeniach zaś 300% i 400% własności elastyczne są w minimalnym stopniu zachowane, czyli zachodzi zjawisko odwrotne niż w temperaturach wyższych, gdzie przy większych początkowych wydłużeniach obserwowaliśmy większą zamrażalność.

TABLICA 20.

	Tempera- tura za- mrażania °C	Po przy- śpieszo- nym sta- rzeniu w ciągu godzin	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkow.				
			100%	200%	300%	400%	
Płyta na amorty- zator nr 2	-10	0	11	12	13	15	
		96	11	13	15	19	
	-40	0	21	30	55	131	
		96	24	37	61	122	
	-50	0	46	71	126	211	
		96	49	84	133	212	
	-60	0	99	195	286	380	
		96	98	193	286	382	
	-70	0	99	199	299	397	
		96	—	199	—	398	
	Płyta mieszanki wypeł- nionej	-10	0	9	11	15	27
			96	10	12	16	26
144			12	15	18	28	
240			12	15	18	24	
-40		0	14	30	110	277	
		96	17	—	93	—	
-50		0	28	66	155	296	
		144	45	75	147	267	
		240	45	78	143	269	
		0	93	183	275	376	
-60		96	92	183	273	377	
		144	95	183	280	386	
	240	—	184	—	370		
	0	9	11	15	19		
-10	96	9	11	13	15		
	264	11	—	15	17		
	312	14	—	19	19		
	0	16	29	78	232		
-40	96	15	—	64	207		
	264	21	—	66	159		
	312	26	37	70	172		
	0	33	67	134	278		
-50	264	43	77	134	246		
	312	48	82	133	239		
	0	96	192	281	377		
	96	95	186	273	369		
-60	264	96	190	280	375		
	312	97	189	278	379		

Nie podejmujemy się na razie wytłumaczenia tego zjawiska z punktu widzenia teoretycznego, ponieważ nie jesteśmy specjalistami w dziedzinie badań nad strukturą kauczuku. Nasuwa się tu tylko uwaga, że badania Le Blanca i Krögera nad własnościami kauczuku w niskich temperaturach i wnioski, które ci autorzy wysnuli ze swych prac, nie potwierdziły się u nas. Twierdzą oni bowiem, że kauczuk surowy nabiera w temperaturze -50° cech kauczuku zwulkanizowanego. Jeżeli jednak, jak to wynika z naszej pracy, traci on w tej temperaturze w znacznym stopniu, przy większych wydłużeniach prawie nawet całkowicie, swe własności elastyczne, nie można już mówić o jego analogii w stosunku do gumy.

Bylibyśmy bardzo radzi, gdyby wynikami naszych prac zainteresował się ktoś ze

specjalistów i gdyby przyczyniły się one w małym chociażby stopniu do rozszerzenia istniejących teoretycznych rozważań nad strukturą kauczuku.

Z pracy niniejszej wyciągnąć można następujące ogólne wnioski:

1. Kauczuk surowy zamraża się bardzo znacznie tak *Smoked Sheets* jak i *Crepe'a*, przy czym różnice zamrażalności w temperaturach -10° do -60° przy wydłużeniach początkowych 300% i 400% są stosunkowo niewielkie. Większą różnicę między zamrażalnością w temperaturach -10° i -60° otrzymuje się przy mniejszych wydłużeniach początkowych. Całkowita utrata własności elastycznych kauczuku następuje w temperaturze -70°.

2. Uprzednie ogrzewanie kauczuku nawet w temperaturze 140° nie wpływa na zmianę jego zamrażalności.

3. Zamrażalność gumy wzrasta ze wzrostem wydłużenia, przy czym wzrost ten występuje bardzo silnie począwszy od 200% wydłużenia.

4. Podwyższenie temperatury wulkanizacji mieszanki, a tym samym skrócenie czasu jej trwania wpływa bardzo nieznacznie na zmianę odporności na zamrażanie.

5. Z obniżeniem temperatury zamrażalność wzrasta.

6. Całkowita utrata własności elastycznych gumy następuje dla niższych wydłużeń początkowych w temperaturze -70°, dla wyższych zaś wydłużeń elastyczność jest jeszcze w tej temperaturze w minimalnym stopniu zachowana.

7. Gumy czysto kauczukowe posiadają dużo większą odporność na zamrażanie niż wypełnione.

8. W gumach wypełnionych minimum zamrażalności przypada na lekkie przewulkanizowanie. Przy większych wydłużeniach minimum to przesuwa się wyraźnie w obszar przewulkanizowania.

9. Rozmięczacze, użyte do mieszanki, nie wpływają na ogół na zmniejszenie odporności na zamrażanie.

10. Użycie do mieszanki fenylo-β-naftyloaminy nie wpływa na zmianę jej zamrażalności.

11. Zestarzenie gumy, wyrażające się stratą iloczynu nateżenia nawet do 40%, nie wpływa na zmniejszenie jej odporności na zamrażanie ani w temperaturze -10°, ani -60° przy wydłużeniach początkowych od 100% do 400%; w temperaturze natomiast -40° i -50° odporność na zamrażanie próbek zestarzonych (40% straty iloczynu nateżenia) przy wydłużeniach początkowych 100% i 200% maleje, przy 300% wydłużenia utrzymuje się prawie bez zmiany w stosunku do próbek przed przyspieszo-

nym starzeniem, przy wydłużeniach zaś 400% zwiększa się bardzo nawet znacznie.

12. Amortyzatory lotnicze i balonowe, wykonane z mieszanki czysto kauczukowej, posiadają w granicach ich wydłużeń użytkowych bardzo nieznaczne zamrażalności nawet w temperaturze -40° . Całkowita utrata własności elastycznych następuje w temperaturze -70° .

13. Hangarowanie samolotu zimą w hangarze prowizorycznym w temperaturze nawet -20° nie wpływa praktycznie na zmianę wartości użytkowej amortyzatora gumowego.

ABSTRACT

The susceptibility of rubber to freezing at low temperatures (-10 to -70°) has been examined by measuring the permanent set after stretching to constant elongation

at low temperatures. The effects of the elongation used, the period of cooling, and the thickness of the test-piece are examined. With both raw and vulcanized rubber the effect of freezing becomes greater as the temperature decreases, and at -70° there is complete or almost complete loss of elastic properties. Susceptibility to freezing increases with elongation of the sample, especially above 200%. Slightly over-vulcanised rubbers show the best resistance to freezing, however change of vulcanizing temperature has no effect. Rubbers containing fillers do not resist freezing as well as „pure” rubbers. Little effect is produced in general by softeners or β -phenyl-naphthylamine. Ageing of vulcanised rubber may produce either a decrease or increase in resistance to freezing, according to the test conditions. There are also described tests of the rubbers used for aircraft shock-absorber and it is concluded that no serious loss of elastic properties will result if airplanes are kept in non-heated hangars even at -20°C .

Nowe zastosowania flotacji

Les applications nouvelles du flottage

Inż. S. LIPCZYŃSKI.

Nadeszło 24 października 1938.

Flotacja, wprowadzona od 30-tu lat przy eksploatacji rud cynku, ołowiu, miedzi i srebra, wywarła olbrzymi wpływ na przemysł metalurgiczny; wystarczy tylko wymienić umożliwienie wyzyskiwania rud ubogich, niejednokrotnie poniżej 1% metalu, i podwyższenie procentowości surowca hutniczego. W konsekwencji tych i wielu jeszcze innych korzyści, zwiększyły się dostępne zapasy rud, zmniejszyły koszt ich przerobu, a więc spadła cena otrzymywanych z nich metali i silniej rozpowszechniło się ich zastosowanie¹⁾.

Rozwój flotacji i stale wzrastające jej znaczenie stworzyły z niej nowy dział techniki objętej zainteresowaniami inżynierii chemicznej²⁾. Coraz to liczniejsze prace badawcze z zakresu zjawisk powierzchniowych i chemii koloïdów, nastawione na wyjaśnienie procesów flotacyjnych, przynoszą duże osiągnięcia, jak dotychczas jednak rozległość dziedziny nie pozwoliła na zupełne rozwiązanie tych zagadnień. Praktyka flotacyjna wyprzedza jeszcze na razie teorię; procesy flotacyjne, obejmujące koncentrację coraz to innych materiałów, opracowywane są w laboratoryjnych i półtechnicznych aparatach flotacyjnych; tą drogą przedostają się do techniki.

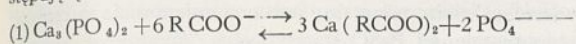
Nowe osiągnięcia flotacji rozszerzyły możliwości jej stosowania poza obręb surowców metalurgicznych i objęły znaczne ilości minerałów niemetalicznych oraz produktów i odpadków przemysłowych. Można się spotkać ze zdaniem, iż flotacja jest zbyt kosztowną metodą dla tych tak tanich materiałów. Istotnie flotacja minerałów niemetalicznych związana jest z dużym zużyciem odczynników, co ją w znacznym stopniu podraża. Jednakże w wielu wypadkach ulepszenia w szczegółach procesu usuwają te niedomagania; jeżeli zaś spojrzymy na znaczenie tej techniki pod kątem widzenia, tak akcentowanych w wielu krajach dążeń do samowystarczalności gospodarczej, — gdzie włas-

ne, choćby ubogie surowce, stanowią wielką wartość, zwłaszcza, gdy mają związek z przemysłem obronnym, wówczas uzasadnione będzie duże zainteresowanie, z jakim przemysł śledzi postępy techniki flotacyjnej.

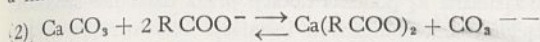
Uwagi takie spotyka się coraz częściej w poświęconej tym zagadnieniom zagranicznej literaturze fachowej; nie trzeba specjalnie podkreślać ich aktualności i znaczenia dla polskich stosunków surowcowych.

Zasada rozdziału materiałów przez flotację polega na wykorzystaniu naturalnie lub sztucznie wytworzonych różnic w zwilżaniu się wodą, wywołanych przez napięcia powierzchniowe na granicach faz; jeden ze składników (przeważnie składnik cenny), posiadający własność niezwilżania się (hydrofobia), przylega do pęcherzyków wprowadzanego do instalacji powietrza i zbiera się w postaci piany mineralnej na wierzchu cieczy (odpowiednie środki pianotwórcze umożliwiają wytworzenie się tej piany); drugi składnik (zazwyczaj zanieczyszczenie), ze względu na naturalne lub nabyte własności zwilżania się wodą (hydrofilia), pozostaje na dnie komory flotacyjnej. Flotacja rud siarczkowych, rodzimych metali i pewnych metaloidów jest procesem łatwym ze względu na naturalną niezwilżalność ich powierzchni. Dla wydajnego procesu technicznego własności te są zwiększane przy pomocy odczynników, zwanych zbieraczami (kolektorami), które są adsorbowane na powierzchni flotowanych minerałów. Rudy tlenkowe oraz minerały nie posiadające charakteru rud, ze względu na hydrofiliję powierzchni, nie mogły być flotowane; dopiero zastosowanie jako zbieraczy heteropolarnych substancji, np. kwasów tłuszczowych o długim łańcuchu węglowodorowym, lub ich mydeł, pozwoliło na ich flotowanie. Mianowicie zachodzi tu w wielu wypadkach adsorpcja o charakterze chemicznej reakcji powierzchni minerału z wymienionymi związkami, dająca jako produkt warstwę odpowiedniego

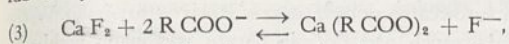
idierozpuszczalnego mydła które dzięki skierowaniu do wony grup węglowodorowych powoduje hydrofobię całego minerału. Np. przy flotacji fosforytów mamy reakcję następującą:



Podobne reakcje zachodzą i przy flotacji innych minerałów tej grupy, gdy zbieraczem jest kwas tłuszczowy, a mianowicie przy flotacji kalcytu.



lub fluorytu:



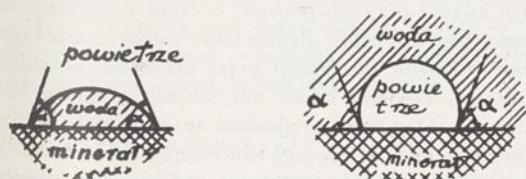
przy czym od szybkości tworzenia się warstw nierozpuszczalnych mydeł zależy zdolność materiału do flotacji. Z wymienionych tu słabiej flotuje się fosforyt; fluoryt i kalcyt mniej więcej w jednakowym stopniu.

W ciągu ostatnich lat²⁾ wykonano szereg interesujących doświadczeń z nowymi „kationowymi” odczynnikami flotacyjnymi. Nazwę ich wyprowadzono od tego, że powodująca niezwilżalność grupa węglowodorowa wchodzi w skład kationu, złączonego z prostym anionem, jak np. z chlorkiem lub resztą kwasu siarkowego (np. bromek dwumetylo-cetylo-amonowy itp.). Zbieracze te nie powodują flotacji minerałów alkalicznych, wchodzą natomiast w reakcję ze związkami o charakterze kwaśnym; dzięki temu można flotować takie minerały, jak kwarc, kaolin i in.

Nie jest znany dokładny przebieg zjawisk poprzedzających i powodujących wymienione tu reakcje, uważa się jednak, że same one zachodzą zgodnie z ogólnymi prawami kinetyki chemicznej³⁾.

Nie zawsze jednak flotację tłumaczyć można chemiczną adsorpcją zbieracza, w wielu wypadkach mogą grać rolę inne jej rodzaje, ogólnie zaś można stwierdzić, że daleko jeszcze do teoretycznego wyjaśnienia wszystkich zachodzących tu procesów, aczkolwiek postępy nauki z zakresu poznania zjawisk powierzchniowych i chemii koloidów coraz więcej światła rzucają na tę dziedzinę.

Nie wnikając w opisy tych prac i ich wyniki, ze względu na charakter niniejszego przeglądu, wspomnę tylko pokrótce o próbach ustalenia metody, która by pozwalała na ilościowe określenie zdolności minerału do flotacji. Przeprowadza się to na drodze specjalnych pomiarów tzw. kątów zwilżania. Kąt zwilżania jest to kąt pomiędzy powierzchnią kropli wody a minerałem, do którego ona przylega (rycina 1 a), lub też między pęcherzykiem powietrza, przylegającym do otoczonego wodą minerału, a tym minerałem⁴⁾ (rycina 1 b)



Rycina 1.

Kąty te są różne dla różnych minerałów, zależnie od ich powierzchniowych własności (zwilżalności) i to pozwala na ich klasyfikację, która daje wyniki zgodne z wynikami doświadczeń flotacyjnych. Zgodność ta jest jednak zakłócona, gdy powierzchnia badanego minerału jest choćby w minimalnym stopniu zanieczyszczona; również pomiary te nie dawały początkowo właściwych wartości w wypadku,

gdy zwilżalność minerału była regulowana przy pomocy odczynników flotacyjnych. Zmiany i ulepszenia w metodyce badań, jak np. wprowadzenie przez Rehbindera porównania izoterm zwilżalności dla różnych minerałów wobec różnych zbieraczy w dużym stopniu uzgodniły uzyskiwane w ten sposób wyniki z praktyką, mimo to jednak, jak dotychczas, jedynie bezpośrednie doświadczenie flotacyjne może być uważane za miarodajną wskazówkę co do zdolności flotacyjnych badanego materiału¹⁾.

Na zakończenie ogólnych uwag należy jeszcze wspomnieć o roli, jaką odgrywa flotacja w całości przemysłu wzbogacania (przygotowywania) rud. Jak wiadomo, przemysł ten ma za cel przygotowanie odpowiedniego surowca dla hutnictwa, przeróbki chemicznej lub dla bezpośredniej konsumpcji, a osiąga to przez możliwie najlepsze, w ramach opłacalności, oczyszczanie materiału cennego od bezwartościowego złoże, korzystając przy tym z szeregu mechanicznych urządzeń, jak różnego systemu płuczki, ruszty, stoły potrząsane, osadniki, lub też specjalne aparaty do separacji powietrznej. W związku z wprowadzeniem do tego przemysłu metod flotacji, zapanował początkowo pogląd, że powinny one w wielu wypadkach zastąpić wszystkie inne sposoby wzbogacania, czyli, że całą rudę po zmiełeniu należy poddawać flotacji (zasada *All flotation*). Ostatnio jednak zasada ta zdaje się ustępować na korzyść raczej kombinacji flotacji z różnymi innymi metodami, system. zaś *All flotation* zachowuje się w specjalnych przypadkach, gdy można np. pracować na bardzo dużą skalę. Opisane poniżej przykłady dotyczą przeważnie takich właśnie kombinowanych systemów.

Odnośnie do samej techniki flotacji, to w wypadku, gdy surowiec zawiera w sobie dwa lub więcej składników wartościowych, można je w pewnych warunkach oddzielać kolejno, stosując odpowiednie kombinacje zbieraczy z depresorami (środkami cisnącymi). Będzie to wówczas tzw. flotacja selektywna.

Z punktu widzenia przerabianego surowca można całokształt procesów flotacji podzielić na flotację: 1) metali rodzimych i rud siarczkowych (platyna, złoto, chalkopiryt, blenda, galena); 2) rud tlenkowych (azuryt, kupryt, ceruzyt, smitsonit); 3) polarnych minerałów, nie mających charakteru rud (fosforyt, kalcyt, fluoryt); 4) niepolarnych minerałów, nie posiadających charakteru rud (grafit, węgiel, siarka⁴⁾.

Zgodnie z tytułem niniejszy przegląd dotyczyć będzie dwu ostatnich grup, jak wspomniano bowiem na początku w dziedzinie te flotacja zaczyna dopiero wkraczać.

Flotacja fosforytów.

Przemysłowa flotacja fosforytów rozwinęła się szeroko w Ameryce i Rosji, stanowiąc pod względem rozmiarów największy przemysł w dziedzinie flotacji minerałów niemetalicznych; szereg danych z tego zakresu znajduje się w innych publikacjach autora^{5,6)}, nie będą przeto tutaj przytaczane.

Należy zaznaczyć, że flotacja apatyty zachodzi stosunkowo łatwo z niewielką ilością odczynników flotacyjnych, spowodowane to jest krystaliczną budową apatyty. Fosforyty bezpostaciowe flotują się trudniej ze względu na dość znaczne zużycie odczynników flotacyjnych; wywołane to jest porowatą strukturą złoże, adsorbującego dodawane oleje.

Badanie rosyjskie nad przyswajalnością mączki fosfo-

rytowej z tamtejszych wykazały dużą jej zależność od postaci substancji fosforowej. Najtrudniej przyswajalnym okazał się apatyt o wzorze $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; również słabo przyswajalnymi są podolit i stafelit ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$). Natomiast kurskit $5\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ posiada pod tym względem dobre własności⁷). Ze względu na to, że w złożach fosforytowych zachodzi często pomieszczenie dwu ostatnio wymienionych minerałów, nasunął się pomysł pewnego wzbogacenia przeznaczanej na nawóz mączki fosforytowej w przyswajalny składnik kurskit. Przeprowadzenie tego na drodze selektywnej flotacji okazało się możliwym, gdyż stwierdzono, że wymienione postaci fosforytów prócz różnych przyswajalności wykazują również duże różnice w zdolności do flotacji, a mianowicie maleje ona od apatytu po przez podolit do kurskitu. Sелеktywna flotacja pozwoliłaby na bardziej racjonalne zużytkowanie surowca fosforowego; fosforyt kurskitowy mógłby znaleźć zastosowanie jako bezpośredni nawóz, inne zaś frakcje przeznaczone byłyby na przeróbkę chemiczną.

Odnosnie do stosunków polskich, to zagadnienia selektywnej flotacji naszych fosforytów nie są narazie aktualne. Badania nad flotacją kolektywną prowadzone są w Dziale Nieorganicznym Chemicznego Instytutu Badawczego i rokują duże nadzieje.

Flotacja węglanów.

Do wspomnianych na wstępie uwag z zakresu teorii flotacji węglanów należy dodać, że jest możliwość aktywowania ich przy pomocy soli miedzi lub ołowiu, dzięki czemu mogą one być flotowane przy udziale kwasów tłuszczowych o krótszym łańcuchu węglowodorowym (np. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$); bez aktywacji jest to niemożliwe ze względu na nieco za dużą rozpuszczalność mydeł wapienowych o tak krótkim łańcuchu. Aktywacja polega tu na wytworzeniu na powierzchni kalcytu adsorpcyjnej warstwy miedzi lub ołowiu, które z kolektorem dają mydła o wystarczającej nierozpuszczalności. (Z podobnego zjawiska adsorpcji kationów miedzi korzysta się przy flotacji blendy cynkowej stosując jako zbieracze ksantogeniany alkaliczne.) Przez zastosowanie aktywacji można również uzyskać obniżenie koniecznego stężenia kwasów tłuszczowych¹). Projekty przemysłowej flotacji węglanu wapienowego hamowane były początkowo obawą, że proces nie będzie rentowny ze względu na niską cenę tego surowca. Jednakże w 1934 roku amerykańskie zakłady cementowe *Valley Forge Cement Co* koło Filadelfii uruchomiły flotację wapieniaków w celu regulowania w nich stosunku CaCO_3 do SiO_2 . Użytko w ten sposób możliwość produkcji wysoko gatunkowych cementów z gorszego surowca; o korzyściach wynikających z tego zastosowania flotacji świadczy uruchomienie szeregu podobnych instalacji w Pensylwanii (1), w Argentynie (1), w Afryce Poł. (1), we Francji (3) i w Finlandii⁸) (1).

Z innych węglanów, należących do omawianej grupy minerałów, mogą być oczyszczane przez flotację magnezyt i dolomit.

Flotacja siarczanów.

Z siarczanów flotowany jest na skalę techniczną baryt; pewne znaczenie mogłaby posiadać również flotacja stroncjanitu. Baryt zazwyczaj towarzyszy w postaci żył rudom metalicznym; korzystne jest w tym wypadku otrzymywanie go jako produktu ubocznego przy eksploatacji tych

rud, zwłaszcza, że należy on do najłatwiej flotujących się minerałów; łatwość flotowania barytu przy pomocy kwasów tłuszczowych powodowana jest znikomo małą rozpuszczalnością mydeł barowych, tworzących się na powierzchni ziarn minerału; jest ona mianowicie niższa od rozpuszczalności BaSO_4 ¹).

Zanieczyszczenia gliną łatwo mogą być usunięte przez wstępne płukanie; kwarc, fluszcpat oraz tlenki żelaza i glinu oddzielane są podczas flotacji przez działanie środkami cisnącymi. Z technicznych instalacji koncentrujących baryt wymienić należy fabrykę w Kalifornii, przerabiającą 125 ton surowca na dobę⁹), oraz w Rosji w Salairsku. Wiele prac badawczych nad flotacją barytu wykonano w Niemczech, ustalając warunki procesu dla szeregu eksploatowanych złóż; podkreślone jest praktyczne znaczenie tych prac z uwagi na duże rozmiary niemieckiego przemysłu barytowego⁹).

Flotacja kwarcu i krzemianów.

Czysty kwarc jest surowcem dla przemysłu ceramicznego, szklarskiego i materiałów szlifierskich (karborund); zastosowania te, zwłaszcza, o ile chodzi o fabrykację wysokogatunkowych wyrobów, stawiają surowcowi duże wymagania pod względem jakości tak, że eksploatacji na te cele podlegają tylko najlepsze jego złoża. W wypadku braku takiego surowca istnieją techniczne możliwości wyzyskania także i gorszych źródeł kwarcu, między innymi również i piasku kwarcowego. W Niemczech, w związku z 4-0 letnim planem gospodarczym, w którym podkreślana jest ważność zagadnienia wykorzystywania ubogich surowców krajowych, przeprowadzono między innymi badania nad oczyszczaniem przez flotację wysokogatunkowego piasku kwarcowego; wyniki prac wskazują, że można przez flotację oczyścić taki piasek od tlenków i krzemianów żelaza, uzyskując produkt zawierający tylko 0,005 % Fe_2O_3 ; poza tym stwierdzono również możliwość uszlachetnienia tą drogą i silniej zanieczyszczonych piasków¹⁰). Zagadnienia tego dotyczy również jeden amerykański patent, zastrzegający oczyszczanie przez flotację piasku, przeznaczonego do wyrobu szkła¹¹).

Przechodząc do krótkiego wyjaśnienia teoretycznej strony procesów zachodzących przy flotacji kwarcu i krzemianów, należy zaznaczyć, że czysty kwarc nie flotuje się przy pomocy kwasów tłuszczowych, brak bowiem na jego powierzchni kationów, mogących wytworzyć warstwy trudno-rozpuszczalnych mydeł (ostatnie badania z tzw. zbieraczami kationowymi stwierdziły możliwość bezpośredniej flotacji kwarcu przy ich pomocy, o czym wspomniano na początku tego artykułu). Bardzo łatwo jednak można kwarc uczynić zdolnym do flotacji przez aktywację, polegającą na adsorpcji kationów takich soli, jak żelaza, miedzi, ołowiu, cynku, baru, wapnia; zjawisko to stwierdzone zostało analitycznie, brak jednak jego teoretycznego uzasadnienia¹). Kwarc pokryty jonami metali łatwo się flotuje przy pomocy kwasów tłuszczowych, gdyż mogą już powstawać tu reakcje tworzenia się nierozpuszczalnych mydeł, wywołujące niezwilżalność ziarn kwarcu. Aktywacja kwarcu zachodzi często samorzutnie, dzięki istnieniu odpowiednich kationów, np. w wodzie używanej do flotacji. Zjawisko takie jest bardzo niepożądane wówczas, gdy przez flotację staramy się jakiś minerał od kwarcu oczyścić, aktywowany zaś kwarc flotuje się razem z minerałem, zanieczyszczając

koncentrat. Dla przeciwdziałania temu stosowane są tzw. substancje cisnące, jak szkło wodne, soda, fosforan sodowy. Cisnące działanie szkła wodnego tłumaczone jest w ten sposób, że związek ten w warunkach procesu ulega hydrolizie, a powstająca galaretowata krzemionka, będąca silnym hydrofilem, adsorbowana jest na powierzchni ziarn kwarcu (względnie krzemianów, na które również szkło wodne wywiera działanie cisnące), pochłaniając jednocześnie, dzięki swej olbrzymiej powierzchni, kationy aktywatorów, znajdujące się w zawieszaniu. Działanie sody i fosforanu sodowego nie polega na alkalizowaniu zawiesiny, lecz związane jest z obecnością anionów CO_3^{--} , HCO_3^{--} , HPO_4^{--} , wytrącających z roztworów jony wapniowe, które, jako bardzo rozpowszechnione we wszystkich minerałach, działają aktywnie na kwarc.

Z krzemianów łatwo flotuje się talk i mika; ma to przemysłowe zastosowanie przy eksploatacji złoża magnezytu w Austrii; uzyskuje się mianowicie z surowca, zawierającego 22% części nierozpuszczalnych, produkt, zawierający ich 4–5%. Mamy tutaj przypadek flotacji zanieczyszczeń, a nie materiału cennego⁹). Zastosowanie znajduje również flotacja talku, prowadzona w celu uszlachetnienia tego materiału, a to dla użycia go jako specjalnego surowca ceramicznego.

Poza tym można flotować glinokrzemiany, jak szpat polny, granaty, cjanit, serycyt i inne.

Ze szpatów polnych najłatwiej flotuje się szpat wapniowy; konieczna jest uprzednia aktywacja przy pomocy kationów ciężkich metali.

Wspomnieć tu należy jeszcze o szeregu innych glinokrzemianów, a mianowicie można flotować spodumen będący najbogatszą rudą litu; również pomyślnie rezultaty daje flotacja nefelinu, który może zastąpić szpat polny w przemyśle szklarskim i ceramicznym; flotacja nefelinu jest bardzo poważnym zagadnieniem w eksploatacji olbrzymich złóż nefelinoapatytowych na półwyspie Kola; prowadzone są tam mianowicie badania nad oczyszczeniem nefelinu, zawartego w odpadach po flotacji apatytu⁸); prace te są związane z dążnościami wykorzystania nefelinu jako surowca dla rosyjskiego przemysłu aluminiowego.

Możliwość racjonalnego oczyszczenia i frakcjonowania kaolinów posiada doniosłe znaczenie dla przemysłu ceramicznego i papierniczego, stawiających surowcowi duże wymagania pod względem jakości; zagadnienie to, rozszerzone w kierunku uszlachetnienia tak pospolitego surowca, jakim jest glina, może posiadać dużą wagę również i z racji coraz silniej aktualnych usiłowań oparcia przemysłu aluminiowego na glinie w krajach nie posiadających boksytów.

Prace badawcze nad zastosowaniem flotacji w tych dziedzinach nie wyszły wprawdzie poza mury laboratoriów, zanotować jednak można duże osiągnięcia.

Flotacja minerałów fluorowych.

Z minerałów tych flotowane są fluoryt i kriolit. Fluoryt jest ważnym surowcem metalurgicznym, posiada poza tym duże zastosowanie w hutnictwie szklanym, służy do wyrobu fluorowodoru i innych związków fluoru, jak np. sztucznego kriolitu; to ostatnie zastosowanie jest specjalnie ważne ze względu na potrzeby przemysłu aluminiowego.

Rola flotacji przy górniczej eksploatacji fluszcypatu polega na wzbogacaniu powstających drobnoziarnistych od-

padów, które są źródłem znacznych strat w minerale. Ze względu na duży przemysł fluszcypatowy niemiecki (2-gie miejsce po U. S. A. w światowej produkcji), zagadnienia flotacji fluszcypatu są tam bardzo aktualne, przeprowadzono przeto nad nim wiele prac badawczych, które dały wyniki pomyślne¹⁰). Głównym zanieczyszczeniem fluszcypatu bywa kwarc, od którego należy minerał odflotować przy pomocy odczynników znanych z innych przykładów flotacji mydlanej. Na skalę techniczną flotowany jest fluszcypat w Ameryce przez *Franklin Fluspar Co*⁴) oraz w Afryce Pd. (Transwaal).

Według ostatnich doniesień w fabryce sztucznego kriolitu w Swerdłowsku (Z. S. S. R.) wybudowano pierwszą instalację flotacyjną dla otrzymywania koncentratów fluszcypatowych²).

Na zakończenie przeglądu omawianej grupy minerałów należy wspomnieć jeszcze o kilku surowcach; a więc były robione próby flotacji boksytów, tej tak ważnej rudy aluminiowej. Przy metodach alkalicznych otrzymywania aluminium szkodliwe zanieczyszczenie stanowi SiO_2 ; zbyt duża ilość żelaza dyskwalifikuje boksyty jako surowiec ceramiczny. Z tych względów badano możliwości flotowania uboższych boksytów węgierskich, włoskich i amerykańskich i uzyskano pomyślne wyniki. Z uwagi jednak na zbyt dużą taniłość surowca przy stosunkowo w tym wypadku znacznych kosztach flotacji proces nie znalazł zastosowania w przemyśle¹¹). Wzrastające stale zapotrzebowanie na cyrkon zwraca uwagę na możliwości wydobycia tego minerału przez flotację. Cyrkon występuje w wielu piaskach morskich, specjalnie w tak zwanych piaskach czarnych. Ze względu na wysoki ciężar właściwy cyrkonu zawierającego piaski przerabiane są (zależnie od ich składu) metodami grawitacyjnymi, dla oddzielenia lżejszych składników (kwarc, szpat polny), następnie przez separację magnetyczną oddziela się magnetyt, pozostająca zaś mieszanina cyrkonu, rutylu, monacytu rozdzielana jest przez flotację⁸).

Z innych niewymienionych dotychczas minerałów oczyszczać można przez flotację kasyteryt, rutyl, rudy wolframowe, manganowe i żelazne.

Flotacja węgla.

Odmianą grupę pod względem własności flotacyjnych stanowią minerały takie, jak węgiel, grafit, diament, siarka i ropa naftowa. Z racji niepolarności budowy powierzchni posiadają one naturalną niezwilżalność i z tego względu łatwo się flotują przy użyciu jednego odczynnika flotacyjnego—środka pieniającego; duży wpływ na łatwość flotacji posiada również ich mały ciężar właściwy (z wyjątkiem diamentu), pozwalający również na flotację ziarn grubszych, dla węgla średnicy 3 mm (przy tak łatwo flotującej się rudzie, jak galena, wielkość ta wynosi od 0,35 mm). Prócz środka pieniającego dodaje się często dla ciśnienia złoża takich koloidów, jak krochmal, klej, kazeina i szkło wodne.

Szkodliwymi zanieczyszczeniami węgla kamiennego są popiół i siarka. Na popiół składają się części skał wydobyte wraz z węglem, warstwy rozdrobnionych łupków oraz popiół wysoko rozdrobniony i rozproszony w całej masie węgla. Siarka może występować w postaci siarczków (piryt), siarczanów (gips) oraz jako związki organiczne.

W płuczkach łatwo oddzielają się od węgla gruboziarniste łupki oraz pirit, przy wystarczającym rozdrobieniu surowca. Zbierające się w odpadach płuczek drobn-

frakcje łupków, pirytu oraz gipsu można oddzielić na drodze flotacji; popiół rozproszony w całej masie węgla oraz siarka związana w połączeniach organicznych nie daje się oddzielić również i przez flotację.

Przemysłowe zastosowanie flotacji węgla ogranicza się dotychczas do wyzyskiwania odpadów z płuczek węglowych. Zastosowanie to nie rozpowszechniło się jednak tak, jak początkowo przypuszczano¹⁴), wpłynęły na to takie przyczyny, jak taniłość węgla, wielkie jego zapasy, nie zmuszające do oszczędności oraz trudności związane z pracą z wilgotnymi koncentratami. Jednak w wielu krajach Europy flotacja węgla jest szeroko stosowana i stale się rozpowszechnia. Problemem podkreślonym tu jako specjalnie ważny, jest otrzymywanie węgla o możliwie najmniejszej ilości popiołu, dla zastosowania go między innymi jako surowca na elektrody węglowe, ten tak niezbędny półprodukt w nowoczesnym, stale rosnącym, przemyśle elektrochemicznym. Warunki flotacji węgla polskich badane były w dziale węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego oraz w Akademii Górniczej. W ubiegłym roku uruchomiony został na Górnym Śląsku w Dębieńsku pierwszy techniczny zakład flotacyjny dla szlamu węglowego, produkujący wysoko gatunkowy węgiel koksujący. Na terenie innej kopalni prowadzone są półtechniczne prace zmierzające również do budowy podobnego zakładu.

Ważnym zagadnieniem, zaprzatającym na razie prace badawcze, jest selektywna flotacja węgla kamiennego. Jak wiadomo, węgiel nie jest materiałem petrograficznie jednorodnym w zależności od szeregu warunków natury geologicznej składniki węgla są różne i występują w różnych ilościach, co nadaje petrograficznym odmianom węgla różne własności fizyczne i chemiczne, powodujące w konsekwencji różnice w ich zastosowaniu technologicznym. A mianowicie węgiel zawierający wityt nadaje się specjalnie do koksowania, duryt—do upłynniania; fuzyt jest składnikiem szkodliwym dla tych zastosowań, dobrze się natomiast nadaje jako paliwo do palenisk pyłowych. Aktualnym więc problemem jest oczyszczanie węgla od fuzytu i koncentracja w wityt lub duryt, co, jak wskazują prowadzone prace badawcze, daje się przeprowadzić na drodze selektywnej flotacji. W wypadku szczególnie korzystnego charakteru surowca można uzyskać selekcję, prowadząc zwykłą flotację, co znalazło techniczne zastosowanie w zakładach w Neu-Weisstein na Śląsku Dolnym⁹), gdzie przez specjalny dobór olejów, bez stosowania środków cisnących, uzyskuje się koncentraty bogate bądź w duryt, bądź też w wityt.

Oczyszczanie grafitu według sposobu opartego na podstawach analogicznych do nowoczesnych zasad flotacyjnych patentowane było w Niemczech już w r. 1877. Metoda wprawdzie została wkrótce zapomniana⁹), sama jednak data wskazuje, że proces zachodził z rzucającą się w oczy łatwością. Łatwo flotuje się jednak tylko grafit grubokryształiczny grafit drobnokryształiczny adsorbując duże ilości olejów, co znacznie utrudnia proces; ta własność drobnokryształicznego grafitu jest wysoce szkodliwa przy flotowaniu różnych rud, zanieczyszczonych tym minerałem; w tych wypadkach stosuje się uprzednio odflotowanie grafitu lub usuwanie go z koncentratu przez ciśnące działanie np. krochmalu⁹).

Według informacji W. Petersena⁴) zużyte anody z grafitu Achesona poddawane są po zmieleniu flotacji

dla uzyskania materiału wolnego od elektrolitu i zawarty w nim zanieczyszczeń.

Na łatwości flotacji węgla oparty jest pomysł wyzyskiwania złota z silnie rozcieńczonych roztworów cyjankowych w cyjankowej metodzie wydobywania tego metalu; pomysł polega na dodawaniu do tych roztworów pewnej ilości węgla aktywnego, na którym wytrąca się złoto, węgiel zaś podlega flotacji. Flotację węgla aktywnego, nasyconego wodorkiem glinowym, zastrzega również wspomniany poniżej patent rosyjski.

Flotacja siarki.

Flotacja siarki jest procesem specjalnie łatwym; w technice produkcji siarki stosuje się flotację dla rud ubogich, przy których wytopienie następuje trudności. Dla uzyskania produktu o wysokiej czystości do 99,8% S stosowane jest w Ameryce przetapianie koncentratów flotacyjnych. Polskie złoża siarki badane były pod względem możliwości eksploatacyjnych; pomyślnie rezultaty uzyskano, stosując flotację do wzbogacenia siarki z Posądy⁶).

Ostatni minerał z tej grupy—ropa naftowa—flotuje się również bardzo łatwo—uzasadnienia są tu zbyt liczne, wystarczy przypomnieć, że szereg frakcji i preparatów z ropy naftowej służy jako kolektory przy flotacji większości materiałów. Jako zagadnienia techniczne wysunęły się tu możliwości flotowania piasków, zawierających substancje bitumiczne; materiały te proponuje się wydzielać przez flotację z węgla kamiennych bitumicznych; odpowiedni patent zgłoszony został w Ameryce i Niemczech¹⁵). Wykorzystywanie ropy, znajdującej się w pompowanych ze źródeł solankach, zastosowała firma *Petroleum Rectifying Co* w Kalifornii; przeprowadza się tam koagulację emulsji i następnie flotuje się ją przez przepuszczenie powietrza⁸).

Flotacja soli rozpuszczalnych w wodzie

Nowością dla dziedziny flotacji było zastosowanie jako fazy ciekłej—zamiast wody—nasyconych roztworów soli, dzięki czemu umożliwiono flotowanie minerałów rozpuszczalnych w wodzie. Pomysł ten może wprowadzić duże zmiany w technologii przerobu soli; upraszcza bowiem w wielu wypadkach i skraca uciążliwy proces frakcjonowanej krystalizacji¹⁶). Szereg prac teoretycznych z tego zakresu zmierza do poznania zjawisk powierzchniowych towarzyszących krystalizacji; analizowany jest przede wszystkim wpływ przesylenia roztworów na zjawisko tworzenia się na kryształach fazy stałej niezwiązujących się powierzchni, oraz wysuwane są daleko idące wnioski co do praktycznych możliwości zastosowania tej metody rozdzielania. Techniczne rozwiązanie procesu musi pokonać wiele trudności związanych ze zjawiskiem wysalania odczynników flotacyjnych, zwłaszcza działanie pniące jest zmniejszone, lub dla niektórych substancji zupełnie zniszczone. Opracowanie metody, przeważnie w literaturze patentowej niemieckiej, amerykańskiej i rosyjskiej (istnieje również odpowiedni polski patent firmy T. E. S. P.¹⁷), dotyczą rozdzielania chlorków, azotanów i siarczanów potasowych i sodowych; patentowana jest też metoda oddzielania sodu od chlorku amonowego.

W pracach badawczych rosyjskich studiowane są warunki flotacji boraksu i kwasu bornego z krymskich źródeł boraksu, w których zapasy tego minerału sięgają milionów ton. W metodzie produkcji fluorku sodowego z fluorytu przez

stapianie go z krzemionką i sodą występuje zagadnienie oddzielenie kryształów NaF od krzemianów wapnia, sodu i innych zanieczyszczeń; słaba rozpuszczalność NaF powoduje uciążliwość procesu ługowania, natomiast dobre wyniki daje tu flotacja, uzyskuje się mianowicie koncentrat o 75–78% NaF przy czym straty w odpadach wynoszą tylko około 3% NaF⁸⁾.

We wszystkich tych przypadkach pewną niedogodność wywołuje niewielkie zanieczyszczenie soli przez odczynniki flotacyjne; przy flotowaniu sylwinu stwierdzono możliwość odpłukania reagentów przez świeży ług, który jest później wprowadzony do aparatów flotacyjnych. Na skalę przemysłową prowadzi flotację soli potasowych amerykańska firma *Potash Co of America*, oddzielając NaCl od KCl. Również w Rosji po doświadczeniach półtechnicznych rozważa się możliwości budowy zakładu o produkcji 300.000 ton NaCl rocznie⁸⁾.

Flotacja w technologii chemicznej.

Podane dotychczas w zarysie przykłady zastosowań flotacji wskazują na wielkie jej znaczenie obecne i szerokie możliwości na przyszłość dla eksploatacji surowców mineralnych. Możliwości te jednak nie ograniczają się do tej dziedziny, lecz mogą objąć cały szereg trudnych zagadnień technologicznych, związanych z racjonalnym oddzieleniem faz stałych od siebie, względnie od fazy ciekłej. Specjalnie korzystną jest flotacja, gdy oddzielana faza stała jest w małych ilościach, lub posiada słabą zdolność do osadzania się.

I tak coraz szerzej rozpowszechnia się sposób *Thylox*¹⁸⁾ odsiarkowywania gazów koksowniczych, w której to metodzie siarkowodór wypłukuje się przy pomocy pewnych alkalicznych roztworów, następnie zaś przez przepuszczenie powietrza w obecności katalizatorów utlenia się do siarki, ta zaś unosi się do góry przy udziale powstającej jednocześnie piany i daje się łatwo zbierać w postaci pasty siarkowej. O ekonomicznych walorach procesu może świadczyć fakt, że w Niemczech powstało ostatnio 5 wielkich instalacji tego rodzaju o łącznym przerobie 2,4 mil. gazu koksowniczego na dobę; ich zdolność produkcyjna wynosi około

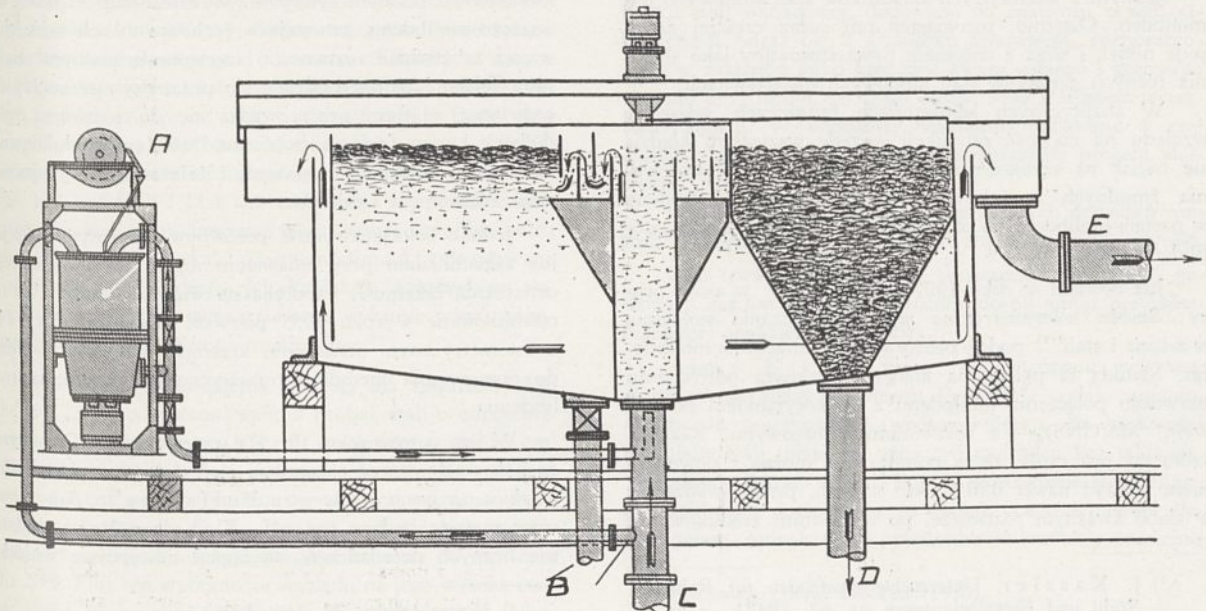
6500 ton siarki rocznie¹⁹⁾. Na zasadzie flotacji oprócz można regenerację odpadków z wód odciekowych, w których znajdują się one w postaci rozdrobnionej i trudnej do osadzenia się; posiada to duże znaczenie w przemysłowym przerobieniu kartofli oraz w papiernictwie. Odnośnie do tego ostatniego, to ze względu na znaczne straty włókiem celulozy w wodach odciekowych i duże trudności techniczne w ich odzyskiwaniu, oddawna (1910 r.) próbowano rozwiązać zagadnienie, opierając się na zasadzie flotacji, dopiero jednak w ostatnich czasach wprowadzane są do przemysłu odpowiednie urządzenia.

Półtechniczny model takiego aparatu, produkowanego przez firmę *Buckau Maschinenfabrik*, demonstrowany był w ruchu na „*Achemie*” w 1937 r., wykazując dużą sprawność. Ze schematu na rycinie 2 można łatwo zorientować się w jego działaniu.

A—aparat do wytwarzania piany, B—spust, C—doprowadzenie wód ściekowych, D—spust zebranego materiału, E—odprowadzenie oczyszczonej wody.

Z szeregu korzyści jakie przynosi to zastosowanie aparatu flotacyjnego poza wymienioną już oszczędnością materiałową podkreślić należy znaczne zmniejszenie zajmowanej przestrzeni (w porównaniu z aparatami stosowanymi dotychczas) oraz uzyskiwanie zupełnie klarownej wody odciekowej. Ta ostatnia korzyść jest specjalnie ważna dla fabryk nie położonych nad dużymi zbiorowiskami wód lub odczuwających ich okresowy brak, gdyż odpadkowe wody mogą być zwracane zpowrotem do produkcji.

W podobny sposób, jeśli chodzi o zasadę można przeprowadzić oczyszczanie wody od zawiesin powodujących jej mętność. Znany środek, stosowany do koagulacji tych zawiesin jest alun glinowy. Według patentu *F r e e m a n a*⁸⁾ dodawać należy jeszcze jakiegoś rozpuszczalnego mydła, przez co tworzy się nierozpuszczalne mydło glinowe o własnościach hydrofobowych; przez przepuszczenie powietrza można powstałe mydło wraz ze skoagulowaną zawiesiną oddzielić w postaci piany. Sposób ten nadaje się jednak wyłącznie do oczyszczania wody dla celów przemysłowych, gdyż



Rycina 2.

nawet małe ilości substancji pianotwórczych nadają wodzie przykry smak i zapach.

W cukrownictwie przy saturacji soku buraczanego, zauważono, że zbierająca się na powierzchni piana zawiera duże ilości soli mineralnych, związków azotowych i kolidów; przez oddzielenie tej piany zmniejsza się straty cukru w melasie. Zużytkowanie tego spostrzeżenia może przynieść korzyść bez nakładu dodatkowych operacji, jak wprowadzanie odczynników pianotwórczych i dmuchanie powietrza, gdyż w saturatorze panują zupełnie dogodne po temu warunki.

Przykłady te, jak i szereg innych, wskazują, że przez flotację można koncentrować i oddzielać substancje o własnościach powierzchniowo-aktywnych z ich wodnych rozcieńczonych roztworów; zastosowania praktyczne mogą być w tym zakresie bardzo liczne.

Również i technologia przemysłu nieorganicznego w wielu wypadkach może zastosować metody flotacji. I tak ciekawy proces z dziedziny wytwarzania soli glinowych zastrzega rosyjski patent²⁰), według którego można przez flotację oddzielić $Al(OH)_3$ od $Fe(OH)_3$ i $CaSO_4$, powstałych przez zadanie wapnem technicznych roztworów soli glinowych i żelazowych.

W przemyśle kwasu siarkowego studiowane są możliwości flotowania szlamu komorowego w celu wyzyskania z nich selenu; flotować można również produkty odpylania gazów na elektrofiltrach dla uzyskania As_2O_3 ²¹), Szereg przytoczonych przykładów pozwala przypuszczać, że i w

wielu innych dziedzinach przemysłu chemicznego metody flotacyjne mogą odegrać dużą rolę.

LITERATURA.

- 1) A. Gaudin *Flotation* (tłum. ros.) 459, 233, 322.
- 2) *Chem. Met. Eng.* **45**, 268. (1938).
- 3) W. Luyken, E. Bierbrauer: *Flotation in Theorie u. Praxis* 39.
- 4) W. Petersen *Schwimmaufbereitung* 55, 253, 262.
- 5) *Przem. chem.* **22**, 138 (1938).
- 6) *Przepl. chem.* **2**, 103, 512, 575 (1938).
- 7) *Mineral. Syrie* **11**, 49 (1936).
- 8) *Mines. Mag.* **28**, 355. (1938).
- 9) E. Mayer, H. Schranz. *Flotation.* 10, 297, 409, 411, 514,
- 10) *Metall u. Erz.* **27**, 455 (1930); **35**, 314 (1938).
- 11) *Pat. am.* 21222217
- 12) *Chem. Ind.* **61**, 450 (1938).
- 13) *Kohle u. Erz.* **25**, 762 (1928)..
- 14) *Glückauf* **70**, 245 (1934).
- 15) *Pat. niem.* 566776.
- 16) *Zurn. Chim. Prom.* **12**, 277 (1935).
- 17) *Pat. pol.* 17364. zgłosz. w 1931 r.
- 18) *V. D. I.* **82**, 1056 (1938).
- 19) C. Ungewitter. *Verwertung des Wertlosen.* 1938
- 20) *Pat. ros.* 12185 (1929).
- 21) *Chem. Zentr.* **II** 1292. (1938).

POSTĘPY W CHEMII ANALITYCZNEJ

Analiza fotometryczna II. Oznaczenia molibdenu

Les progrès de la chimie analytique.

Analyse photométrique. Dosage du molybdène.

JANINA JACEWICZÓWNA

Nadeszło 4 lutego 1939

Jednym z ważniejszych składników stali stopowych jest molibden. Ostatnio, pierwiastek ten coraz częściej zastępuje nikiel, i wraz z chromem bywa stosowany jako składnik różnych gatunków stali stopowych nierdzewnych.

W analitycznych laboratoriach hutniczych gdzie ze względu na ciągłość produkcji przede wszystkim kładzie się nacisk na szybkość oznaczeń, unika się dziś stosowania żmudnych metod wagowego oznaczania molibdenu w postaci molibdenianu ołowiu ($PbMoO_4$)¹⁾ lub tlenku molibdenu (MoO_3)¹⁾.

Już bowiem w roku 1927 J. Kassler w swej pracy: *Szybka kolorymetryczna metoda oznaczania molibdenu w żelazie i stali*²⁾ podaje prosty sposób oznaczania molibdenu. Metoda ta polega na kolorymetrycznym porównaniu barwnego połączenia molibdenu z siarkocyjankiem potasowym, $Mo(CNS)_4$ — z roztworami wzorcowymi. Reakcję, która tak jest czuła, że za pomocą niej można z powodzeniem wykryć nawet 0,01% Mo w stali, przeprowadza się w słabo kwaśnym roztworze, po uprzednim zredukowaniu

molibdenu chlorkiem cynawym. W zależności od ilości zawartego molibdenu, powstają w tych warunkach mniej lub więcej zabarwione roztwory o czerwono-brunatnym odcieniu. Żelazo i chrom oddziela się przez wytrącenie ługiem sodowym; wolfram przeprowadza się do roztworu przez dodatek kwasu fosforowego, wanad zaś, po zredukowaniu za pomocą chlorku lub siarczanu żelazowego, wytrąca się wraz z chromem i żelazem.

Jednak kolorymetryczne porównywanie roztworów, jak już wspominałam przy omawianiu metod fotometrycznego oznaczenia krzemu³⁾, napotyka na wiele trudności. To też opublikowane w roku 1935 pierwsze prace H. Pinsla o fotometrycznym oznaczeniu krzemu⁴⁾ stały się bodźcem do opracowania metody fotometrycznego oznaczenia molibdenu.

W końcu tego roku, O. Keune ogłasza: *Przyczynki do kolorymetrycznego oznaczenia molibdenu w próbkach stali i żeliwa za pomocą fotometru Pulfricha*⁴⁾. Autor stosując metodę podaną przez J. Kasslera²⁾, na podstawie licznych doświadczeń, wyciągnął następujące wnioski:

1) J. Kassler, *Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen* str. 67. 1932.

2) *Chem. Ztg.* **51**, 953 (1927).

3) *Przem. chem.* **22**, 240 (1938).

4) *Tech. Mitt. Krupp* **3**, 215 (1935).

1) zabarwienie roztworu jest trwałe w ciągu 3-ch minut, jeżeli stężenie roztworu nie przekroczy 0,6 mg Mo na 100 cm³ roztworu.

2) aby uniknąć występowania zmętnienia, należy używać świeżo przygotowanego roztworu chlorku cynawego, oraz dodawać chlorek cynawy na ostatku, dopełniając nim badany roztwór do żądanej objętości.

3) wpływ zabarwienia, które może powstać przed dodaniem chlorku cynawego, należy usunąć przez kompensację.

4) przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych należy zachować te same warunki, jak przy oznaczeniu molibdenu w próbkach stali.

Ponieważ ze wzrostem stężenia molibdenu maleje trwałość zabarwienia jego połączenia z siarkocyjankiem, autor wyznacza dwie krzywe: jedną dla zawartości molibdenu od 0,0 do 0,6%, drugą od 0,6 do 2,0%.

Przebieg postępowania przy wyznaczaniu krzywej dla zawartości Mo od 0,0—0,6% autor przedstawia następująco:

Odważono 7 próbek stali wolnej od molibdenu i rozpuszczono w mieszaninie kwasów solnego i fosforowego (65 cm³ 25%-go kwasu fosforowego w 1 litrze HCl o c. wł. 1,12). Do 6 próbek dodawano wzorcowego roztworu kwasu molibdenowego w takiej ilości, aby uzyskać skalę roztworów o zawartości molibdenu 0,001 g, 0,002 g, 0,006 g (odpowiadające 0,1%..... 0,6% Mo w stali). Siódmy roztwór, wolny od molibdenu, służył do wyznaczenia punktu zerowego krzywej. Następnie dodawano po 1 tabletkę chlorku potasowego i gotowano do usunięcia zapachu chloru, po czym zadawano 16%-ym roztworem ługu sodowego, aż do powstania nieznacznego zmętnienia, które następnie usuwano, dodając kilka kropli kwasu solnego. Roztwór przelewano do kolby miarowej na 500 cm³, do której uprzednio dodano 100 cm³ gorącego 16%-go roztworu ługu sodowego. Po ostudzeniu, dopełniano do kreski i po wymieszaniu, odsączano przez suchy sączek. Z klarownego przesączu odpipetowywano 2 razy po 50 cm³, i zadawano je 25 cm³ wody destylowanej oraz 10 cm³ 10%-go siarkocyjanku potasowego. Jeden z tych roztworów dopełniano wodą do 100 cm³ i przelewano do kiuwety, którą następnie umieszczano w prawej rurze absorpcyjnej fotometru. Kiuweta ta ma na celu kompensację strat światła, powstałych wskutek częściowego pochłaniania przez szkło i rozpuszczalnik. Drugi roztwór, dopełniano do 100 cm³ chlorkiem cynawym (6 g SnCl₄ rozpuszczonego w 30 cm³ gorącego HCl 1,19 i rozcieńczonego 100 cm³ HCl 1,12 i 100 cm³ wody) i napełniano nim drugą kiuwetę, którą umieszczano w lewej rurze fotometru. Dla odczytanej na skali przepuszczalności, odnajdywano w tablicach odpowiadającą jej ekstynkcję, z której, po pomnożeniu przez 100, wyznaczono na wykresie punkt odpowiadający % -ej zawartości molibdenu.

W celu zaś wyznaczenia krzywej dla zawartości Mo od 0,6—2,0%, odpipetowywano z próbek stali o odpowiedniej ilości molibdenu po 10 cm³, rozcieńczono do 50 cm³ 2,5%-wym roztworem ługu sodowego, dodawano po 25 cm³ wody, 10 cm³ siarkocyjanku, po czym dopełniano wodą względnie roztworem SnCl₄, do 100 cm³. W obu wypadkach zastosowano kiuwetę o długości warstwy 50 mm oraz filtr S43. Filtr ten wybrano ze względu na jego wysoką czułość oraz najmniejsze odchylenia w odczytywaniu prze-

puszczalności jakie zanotowano przy pomiarach prądów naważnych, przeprowadzonych przez kilka osób.

Oznaczenia molibdenu metodą fotometryczną nie wykazywały w porównaniu do metod gravimetrycznych zbyt dużych odchyień: przy zawartościach Mo od 0,1 do 0,6% autor podaje ± 0,01% odchyień między obiema metodami. Przy zawartościach 0,6 do 2,0% maks. ± 0,03%.

J. Pfanhauser i J. Jacewiczówna w pracy: *Analiza fotometryczna I. Oznaczenie molibdenu w stalach*,⁵⁾ przeprowadzają badania nad oznaczaniem molibdenu na polaryzacyjnym fotometrze „pola fot”.

Autorzy wyznaczyli krzywe dla zawartości Mo od 0,0—0,5% i od 0,5—1,5% (dla zawartości Mo od 0,5—1,5% wyznaczono dwie krzywe). Do tego celu używano próbek chemicznie czystego żelaza Armco (1 g), do których następnie dodawano odpowiednie ilości wzorcowego roztworu molibdenu. Punkty krzywych sprawdzono na próbkach stali wzorcowych. Sposób postępowania w głównych rysach zgadza się z metodą opisaną przez O. Keunego. Przy wyznaczeniu krzywej dla zawartości Mo od 0,0—0,5% używano 50 cm³ roztworu, zaś przy wyznaczeniu krzywych od 0,5—1,5% zawartości Mo postępowano następująco:

- a) do 10 cm³ roztworu badanego dodawano 40 cm³ 2,5% NaOH, następnie 25 cm³ wody destylowanej, 10 cm³ siarkocyjanku i dopełniano roztworem SnCl₄ do 100 cm³;
- b) do 25 cm³ roztworu badanego, dodawano 25 cm³ 2,5%-go NaOH i w dalszym ciągu jak pod a)

Okazało się przy tym, że w wypadku krzywej b) otrzymano tak samo zgodne wyniki jak i w a), chociaż stężenie Mo było 2,5-krotnie większe.

Zastosowano filtry: Hg 436 (równoznaczny z filtrem S43), S50 i S53. Filtr S43 (stosowany przez O. Keunego) nie nadawał się ze względu na zbyt słabe źródło światła w polafocie (lampa Nitra o podwójnej spirali). Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu filtru S53 (jasno zielony) wyróżniającego się wysoką czułością oraz ostrymi granicami przejścia.

Poza tym sprawdzono również metodę na próbkach stali stopowej (w obecności W, V i dużych ilości Cr). W wypadku stali wanadowej, dodawano do roztworu przed oddzieleniem żelaza ok. 2 g chlorku żelazawego, rozpuszczonego w wodzie z kilku kroplami kwasu solnego i gotowano w ciągu 2—3 minut, po czym wanad wraz z żelazem wytrącano ługiem. W obecności wolframu, dodawano 1 cm³ H₃PO₄ (c. wł. 1,75) na każdy przewidywany procent wolframu.

Wykonano też cały szereg równoległych oznaczeń metodą kolorymetryczną i uzyskano zupełnie zgodne wyniki.

Czas trwania pojedynczego oznaczenia wynosił 1½ godziny. Czas ten może być skrócony do 60 minut przy równoczesnej analizie 5—6 próbek.

Alois Eder w pracy: *O oznaczeniu molibdenu w stalach za pomocą fotometru Pulfricha*⁶⁾ podaje zmieniony sposób postępowania, według którego, dla większości gatunków stali udaje się oznaczyć molibden bez oddzielenia żelaza. Okazało się bowiem, że zabarwienie siarkocyjanku molibdenu pogłębia się na skutek obecności nawet śladów żelaza. Jednakże, po przekroczeniu pewnej minimalnej

⁵⁾ Przem. chem. 20, 128 (1936).

⁶⁾ Arch. Eisenhüttenw. 11, 185, 1937/38.

ilości żelaza, stwierdzono ściśle proporcjonalną zależność intensywności zabarwienia połączenia $\text{Mo}(\text{CNS})_4$ od zawartości Mo. Spostrzeżenie to, pozwala na stosowanie metody fotometrycznej, do ilościowego oznaczania Mo w obecności nadmiaru żelaza. W ten sposób unika się oddzielenia żelaza, wyklucza ewentualny błąd spowodowany obecnością żelaza w odczynnikach i zyskuje znacznie na czasie.

Poza tym autor stwierdził, że trwałość zabarwienia siarkocyjanku molibdenu zależy w znacznym stopniu od stężenia i rodzaju kwasu, oraz od ilości dodawanych odczynników (specjalnie większa ilość dodawanego kwasu solnego powoduje szybki spadek intensywności zabarwienia $\text{Mo}(\text{CNS})_4$).

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej autor używał roztworu wzorcowego molibdenianu amonowego o oznaczonej wagowo zawartości molibdenu, oraz żelaza elektrolitycznego. Po przygotowaniu odpowiednich roztworów (w 50 cm³ roztworu 0,01—0,16 mg Mo), autor wykonywał oznaczenie na fotometrze Pulfricha, przy użyciu zwykłej lampy fotometrycznej, oraz filtru S 47. Filtr ten wprawdzie nie daje zupełnie jednakowej intensywności zabarwienia w obu polach widzenia, jednak jest jaśniejszy od filtru S 43 i pozwala na odczytywanie ekstynkcji z dokładnością do $\pm 0,005$.

Sposób postępowania I

dla zawartości Mo od 0,0—0,8% (w obecności Al, Ti, Zr; Mn, Ni, Cr do zawartości 30% w sumie; Cu do 0,5%, oraz Co do 5%).

0,5 g próbki stali rozpuścić w 30 cm³ mieszaniny kwasu siarkowego i fosforowego (150 cm³ H_2SO_4 c. wł. 1,84 + 150 cm³ H_3PO_4 c. wł. 1,70 + 700 cm³ H_2O) w kolbce Erlenmeyera na 150 cm³, utlenić stężonym kwasem azotowym i odparować do dymów kwasu siarkowego. Roztwór, jako roztwór podstawowy, rozcieńczyć wodą w kolbie miarowej na 250 cm³ i dopełnić do kreski. Odpipetować 2 razy po 10 cm³ roztworu (próbka badana i porównawcza) do kolbki miarowej na 50 cm³, i przy zachowaniu temperatury pokojowej, dodawać kolejno do obu próbek następujące odczynniki:

	R o z t w o r y	
	Badany	Porównawczy
	cm ³	cm ³
Woda	20	25
Kwas siarkowy (1:1)	10	10
Siarkocyjanek sodu (250 g/l)	5	--
Chlorek cynawy (100g+100 cm ³ HCl c. wł. 1,19).	5	5

Po upływie 5 minut od chwili dodania chlorku cynawego napełnić kiuwety badanym i porównawczym roztworem, odczytać ekstynkcję i na krzywej znaleźć odpowiadającą jej zawartość Mo.

Przy oznaczaniu zawartości molibdenu od 0,8 do 16% i wyżej należy roztwór podstawowy odpowiednio rozcieńczyć. Czas trwania oznaczenia 20—30 minut.

Sposób postępowania II.

(w obecności dużych ilości V, Co, Cu, Ta, Nb)

0,5 g próbki stali rozpuścić w 30 cm³ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, utlenić kwasem azotowym i odparować do dymów. Po oziębieniu, rozcieńczyć do 50 cm³ wodą i zobojętnić ługiem sodowym aż do ukazania się trwałego osadu. Następnie dodać 10 cm³ siarczanu żelazawego (250 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}/\text{l}$), i przelać roztwór do kolby miarowej na 250 cm³ zawierającej 60 cm³ wrzącego ługu (160 g/l). Po oziębieniu i dopełnieniu do kreski przesączyć przez suchy sącdek. Z przesączu odpipetować 2 razy po 10 cm³, odpipetowane roztwory zadać kolejno odczynnikami jak wyżej, (oraz po 0,2 cm³ siarczanu żelazowego 145 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{nieco } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) i fotometrować, korzystając z tych samych krzywych wzorcowych.

Wreszcie Kurt Dietrich i Karl Schmitt w pracy: *Fotometryczne oznaczenie molibdenu w stali*⁷⁾ stosują, zamiast nietrwałego i powodującego zmętnienie chlorku cynawego, roztwór $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jako środka redukującego. Roztwór chlorku cynawo-potasowego jest trwały w przeciągu ok. 8 dni; unika się więc ciągłego przygotowywania świeżego roztworu. Poza tym autorzy zmniejszyli do połowy ilości dodawanego roztworu ługu sodowego, używanego do strącania żelaza i towarzyszących żelazu metali.

Zmieniony sposób postępowania przedstawia się następująco:

1) 1 g próbki stali rozpuścić w 30 cm³ mieszaniny kwasów solnego i fosforowego (1 l HCl o c. wł. 1,12 + 65 cm³ 25%-ego H_3PO_4), dodać około 1 g chloranu potasowego i gotować aż do usunięcia zapachu chloru. Następnie zadać roztwór 5%-ługiem sodowym aż powstanie osad, który następnie znowu rozpuścić w kilku kroplach stężonego kwasu solnego. Roztwór krótko gotować i przelać do kolby miarowej na 500 cm³, do której uprzednio dodano 50 cm³ 16%-go ługu sodowego. Po ostudzeniu i dopełnieniu wodą do kreski, dobrze wymieszać i odsączyć. Z klarownego przesączu odpipetować 50 cm³ do kolbki miarowej na 100 cm³, zadać 10 cm³ siarkocyjanku potasowego i lekko wymieszać. Następnie dodać 15 cm³ roztworu K_2SnCl_4 (21,2 g w 100 cm³ HCl 1 : 1) dopełnić do kreski, wymieszać i fotometrować.

2) Dla stali trudno rozpuszczalnych: rozpuścić próbkę w 40 cm³ kwasu siarkowego (1 : 4), utlenić kilku kroplami kwasu azotowego i w dalszym ciągu postępować jak pod 1).

Zawartość molibdenu odczytywano z odpowiednich krzywych, które autorzy wyznaczyli przy pomocy stali wzorcowych o znanej zawartości molibdenu.

Sprawdzono poza tym trwałość zabarwienia roztworu $\text{Mo}(\text{CNS})_4$ dla stali o zawartości 0,72% i 1,3% Mo. Okazało się, że zabarwienie nie zmienia się w ciągu 5 minut.

Czas trwania oznaczenia: ok. 25 minut.

Do badań używano tym razem polaryzacyjnego fotometru Leitz *Leifo*.

⁷⁾ Metallwirtschaft 17, 88 (1938)

Kauczuki syntetyczne.

Sur les caoutchoucs de synthèse

Dr J. MŁOSZEWSKA.

Nadeszło 8 lutego 1939

Wstęp

Zagadnienia związane z kauczukiem syntetycznym coraz poważniej niepokoją przedstawicieli przemysłu kauczuku naturalnego. Jakość produktów sztucznych polepsza się z roku na rok, podaż na rynkach europejskich i amerykańskich wciąż wzrasta, przybywają nowe gatunki, coraz lepiej dostosowane do różnych wymagań. Kauczuki syntetyczne obecnie ustępują wprawdzie naturalnemu pod niektórymi względami, a mianowicie większość z pomiędzy nich nie dorównuje mu w elastyczności i odporności na rozierwanie; niektóre są bardzo trudne w obróbce, a wszystkie—znacznie droższe. Jednak w trwałości, odporności na działanie czynników chemicznych i częściowo mechanicznych, produkty sztuczne przewyższają kauczuk naturalny.

Przy obecnej, silnie zaznaczonej, tendencji narodów do samowystarczalności, kwestia kosztów produkcji nie jest decydująca; przy tym produkcja kauczuku syntetycznego staje się bodźcem dla całego odłamu przemysłu danego kraju, podlega więc specjalnym koncepcjom ekonomicznym. Usunięcie trudności nastęrczających się przy przeróbce produktu sztucznego jest, prawdopodobnie, kwestią czasu, a może również dostosowania specjalnej aparatury, odbiegającej nieco od wzorów używanych przy naturalnym kauczuku, a więc różnej od stosowanej dotychczas. To też w różnych krajach, z wielkim nakładem kosztów i wysiłku opracowuje się obecnie zagadnienia związane z kauczukiem syntetycznym zarówno z punktu widzenia teorii jak i zastosowań technicznych.

W wyścigu o dobry produkt sztuczny przodują U. S. A. i Niemcy. Ameryka wyrabia produkty syntetyczne nie w celach zastępczych, lecz nadające się do użytków, do których kauczuk naturalny nie daje się zastosować. Kauczuki syntetyczne amerykańskie są stosunkowo bardzo kosztowne, lecz wysokie wartości techniczne, zapewniają im zbyt i rozwój.

W Niemczech prace nad syntezą i przeróbką kauczuku syntetycznego cieszą się specjalnym poparciem. Badania Hofmanna dotyczące zagadnienia syntezy kauczuku były subsydiowane sumą 100 000 RM rocznie przez *Farbenfabrikenvorm Bayer*¹⁾, w ostatnich zaś latach, po osiągnięciu dodatnich rezultatów, rząd niemiecki ogranicza coraz bardziej wwóz surowca naturalnego, popierając produkt sztuczny. Określono ściśle stosunek ilości kauczuku naturalnego do syntetycznego w używanej do fabrykacji mieszaninie obydwu, w zależności od jej przeznaczenia²⁾. Dozwolona wielkość domieszki kauczuku naturalnego ulega stopniowemu zmniejszeniu w miarę polepszania się jakości produktu sztucznego i zwiększenia jego podaży. Do roku 1941—42 Niemcy mają zamiar uniezależnić się całkowicie od wwozu kauczuku naturalnego; grozi to poważnymi stratami dla jego producentów, wzięwszy pod uwagę stojącą,

na 4-ym miejscu po U. S. A., Anglii, i S. S. S. R.—konsumcję Niemiec³⁾, która w r. 1937 wynosiła 82 000 ton.

Z pomiędzy innych krajów europejskich—Sowiety już od lat kilku ograniczyły wwóz kauczuku, zadawalając się mieszaninami tegoż ze swoimi SK. Teoretyczne opracowanie i zastosowanie w przemyśle kauczuku syntetycznego zawdzięczają sowiety Lebediewowi⁴⁾ który zresztą opierał się na rezultatach badań wcześniejszych wykonanych przez Ostromyslenskiego i polaka—Kiełbasińskiego. W roku 1934 fabryki sowieckie wyprodukowały 7 000 ton⁵⁾, w 1936—40 000 t., natomiast na rok 1938 zaprojektowano fabrykę 70 000 t, co stanowi połowę ogólnego zapotrzebowania rocznego S. S. S. R. na kauczuk.

Polski, bardzo młody przemysł kauczuku syntetycznego, posuwa się energicznie naprzód; w Dębicy powstała fabryka przeznaczona do produkcji technicznej, opracowana przez Chemiczny Instytut Badawczy, polskiego kauczuku erytrenoowego Keru, który w styczniu b. r. pojawił się w sprzedaży. Obecnie fabryki wyrobów gumowych przystąpiły już do przeróbki tego artykułu na wyroby techniczne.

Italia, Czechosłowacja są jeszcze w stadium prac naukowych lub początkującej produkcji, pierwsza według patentów niemieckich, druga rosyjskich⁶⁾. Anglia i Japonia posługują się patentami amerykańskimi⁷⁾, jednak w ostatnich czasach pojawiają się patenty zarówno angielskie jak i japońskie z dziedziny tzw. *Tioplastów*⁸⁾.

Zarys historyczny

Już Faraday w r. 1826 przypisywał kauczukowi naturalnemu wzór sumaryczny C_5H_8 . Liczni badacze późniejsi (jak: Bouchardat-Ofciec 1837, Himly 1838, Williams 1860, Bouchardat-syn 1875) poddawali kauczuk naturalny pirogenetycznemu rozkładowi i otrzymywali zgodnie węglowodór o temp. wrzenia $37^\circ C$ i wzorze C_5H_8 ; węglowodór ten Williams nazwał izoprenem. Ten sam badacz zaobserwował, że pod działaniem powietrza izopren ulega przemianie na związek polimeryczny.

W kilkanaście lat później Bouchardat-syn pracujący nad tym samym tematem—wyraził przypuszczenie, że kauczuk jest polimerem izoprenu. Wielu badaczy zaj-

³⁾ Import. econom. de la prod. du caoutchouc synt., Industrie chimique **23**, 366 (1936)

⁴⁾ Onti Chimteoret. S. W. Lebediew 1938, Leningrad.

⁵⁾ Produc. et consom. de caoutchouc synt. Industrie chimique **23**, 312 (1936)

⁶⁾ Tcheco Slov. Ind. du caoutchouc synt. Industrie chimique **23**, 787 (1936)

⁷⁾ Jacobs F. Caoutchouc et gutta—percha **35**, 223, (1938)

⁸⁾ Japan—Caoutchouc synt. Rev. gen. caoutchouc **15**, Nr. 10 Suppl. VI.

⁹⁾ Bouchardat; Bull. Soc. Chim. Fr. **24**, 108 (1875) i **80**, 1446 (1875) C. R. Ac. Sc. **89**, 1117 (1879)

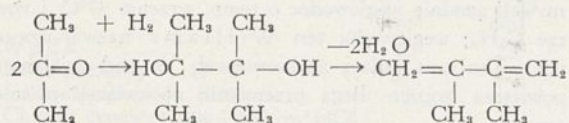
¹⁾ Muhlert F. Chaleur et ind. 29, 469 (1937)

²⁾ Synth. versus Nat. Rub. India Rubber J. XCVII, (1939)

mowało się w dalszych latach budową kauczuku naturalnego, rozpoczęły się też próby syntez, które za punkt wyjścia miały izopren. W miarę poczynionych badań wyjaśniono, że, nie otrzymując w żadnym przypadku produktu identycznego z naturalnym, można przez polimeryzację licznych węglowodorów nienasyconych otrzymywać produkty analogiczne do kauczuku. Opierając się na pracach Kondakowa¹⁰⁾ (1901) Lebediew ustalił, że zdolność tę mają przede wszystkim węglowodory o sprzężonych podwójnych wiązaniach $-C=C-C=C-$, a więc o układzie charakterystycznym dla butadienu. Z pomiędzy dienów tego typu otrzymano w krótkim czasie polimery: izoprenu, butadienu, piperylenu i 2, 3-dwumetylobutadienu.

Jednak, dopiero w r. 1909—niezależnie od siebie—Lebediew¹¹⁾ w Rosji, Hofmann¹²⁾ w Niemczech i Perkin i Matthews¹³⁾ w Anglii podjęli analogiczne prace z określonym celem otrzymania kauczuku syntetycznego. Tak wyraźne zainteresowanie tym samym zagadnieniem w różnych krajach, spowodowane było nadmierną wyższą cen i swoistym kryzysem w przemyśle kauczukowym. Kryzys ten wynikał z gwałtownie wzrastającego wraz z rozwojem przemysłu automobilowego—zapotrzebowania na kauczuk. Zażegnano go dzięki założeniu ogromnych plantacji drzew kauczukodajnych na półwyspie Malajskim, wyspach: Jawa, Borneo, Sumatra, Cejlon i innych¹⁴⁾. Wraz z uspokojeniem się zamieszania na rynku kauczukowym, prace badawcze w Anglii przestały być aktualne. Natomiast Lebediew i Hofmann nie porzucili już tej dziedziny badań, to też sprawa pierwszeństwa syntezy kauczuku butadienowego dotąd pozostaje nierozstrzygnięta pomiędzy Niemcami i Rosją.

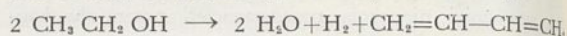
Otrzymanie syntetycznego materiału zastępczego kauczuku stało się problemem palącym w Niemczech w r. 1914, kiedy, dzięki zamknięciu importu z zagranicy, dopływ kauczuku naturalnego został wstrzymany. Zapoczątkowano wówczas fabryczny wyrób kauczuku syntetycznego w zakładach Bayera (w Leverkusen¹⁵⁾) produkujących od tego okresu przez kilka lat, opracowany przez Hofmanna kauczuk metylowy¹⁶⁾. Produktem wyjściowym był 2, 3--metylobutadien. Związek ten otrzymano z acetonu przez redukcję amalgamatem glinowym i odczyszczenie wody z otrzymanego w ten sposób pinakonu:



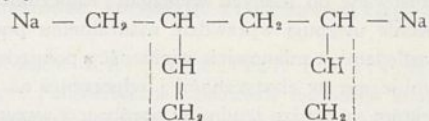
Aceton otrzymywano z ziemniaków drogą fermentacji pod wpływem drobnoustrojów *Bacillus macerans*¹⁷⁾.

Około 2500 ton kauczuku metylowego wyprodukowano w Niemczech w czasie wojny; miał on jednak wielkie braki i wkrótce po zdjęciu blokady fabrykacji tej zaniechano. Dopiero mniej więcej od 1926 r., kiedy zarówno w Niemczech jak i w Rosji coraz bardziej nurtować zaczęła myśl

o uniezależnieniu się od importu zagranicznego, sprawa kauczuku syntetycznego stała się znów aktualna. 1-go stycznia 1928 r. Lebediew¹⁸⁾ wygrał konkurs ogłoszony przez Wyższą Szkołę Gospodarstwa Ludowego S.S.S.R. na wyprodukowanie kauczuku syntetycznego, nadającego się do użytku technicznego. W metodzie Lebediewa produktem wyjściowym jest alkohol etylowy, który pod wpływem katalitycznym dwu kontaktów, ulega jednocześnie redukcji i dehydratacji i tworzy butadien 1,3.



Butadien 1,3 pod działaniem sodu metalicznego tworzy polimer, który według Zieglera¹⁹⁾ posiada budowę następującą:



Z polimeru tego po odpowiedniej przeróbce, otrzymuje się kauczuk syntetyczny o skróconej nazwie SK.

Prace prowadzone w Niemczech uwieńczono zostały również pomyślnym rezultatem — syntezą Buny; pierwsze wyroby z tego nowego produktu syntetycznego ukazały się światu na Międzynarodowej Wystawie Przemysłu Automobilowego w Berlinie w 1936 r.²⁰⁾.

Ameryka produkcję przemysłową swoich sztucznych kauczuków prowadzi od roku 1932²¹⁾.

Podział kauczuków syntetycznych

Robiono niejednokrotnie próby racjonalnego podziału kauczuków syntetycznych jednak dotąd żadna systematyka nie została ustalona ani uznana za obowiązującą. To też, korzystając ze swobody jaka panuje w tej dziedzinie, zgrupujemy najważniejsze kauczuki syntetyczne według produktów wyjściowych.

I. Produkty polimeryzacji butadienu 1,3

Buny	Niemcy
(85 i 115 oraz S, N i NN — dwie ostatnie znane obecnie pod nazwami: <i>Perbunan</i> i <i>Perbunan extra</i>)	
Ker	Polska
SK	Sowiety

II. Produkty polimeryzacji 2-chloro-butadienu 1,3

<i>Neopren</i>	U. S. A.
<i>Sowpren</i>	Sowiety

III. Produkty kondensacji chlorku etylenu, eteru dwuchloroetylowego, dwuchlorohydrynu gliceryny i innych dwuchlorowcopochodnych węglowodorów alifatycznych i aromatyczno-alifatycznych z wielosiarczkami alkalicznymi. Jest to grupa tzw. *Tioplastów*; należą tu

<i>Tiokole</i>	U. S. A., Niemcy, Sowiety
<i>Perdureny</i>	Niemcy
<i>Etanit</i>	Anglia
i inne.	

¹⁰⁾ Kondakow, *Sint. Kaucz. jego analogi i homologi*. Juriew 1912

¹¹⁾ Lebediew S. W. l. c. str. 15

¹²⁾ Hofmann F. Z. ang. Chem. **25**, 1465 (1912)

¹³⁾ Perkin i Matthews B. F. 427, 286 (1911)

¹⁴⁾ Lebediew S. W. l. c. str. 463

¹⁵⁾ Hofmann F. Chem. Ztg. **60**, (1936)

¹⁶⁾ Hofmann F. Chem. Ztg. **60**, (1936)

¹⁷⁾ Guerin H. Industrie chimique **23**, 250 (1936)

¹⁸⁾ Lebediew S. W. l. c. 463

¹⁹⁾ Ziegler u. Bähr. Ber. **61**, 253 (1928)

²⁰⁾ Stadlinger Chem. Ztg. **60**, 193 (1936)

²¹⁾ Guerin H. Industrie chimique **23**, 251 (1936)

Poza tym wymienię tu niektóre produkty termoplastyczne, stanowiące etap przejściowy pomiędzy kauczukami syntetycznymi a masami plastycznymi, a używane często bądź to jako samodzielne materiały zastępcze kauczuku bądź też jako domieszki są to:

Koroseal	U. S. A.
A X F	"
Oppanol B	Niemcy

Część szczegółowa

Grupa I. Produkty polimeryzacji butadienu 1,3

Fabrykacja kauczuków syntetycznych butadienowych rozbiła się na dwa zasadnicze etapy: a) otrzymywanie butadienu, b) polimeryzacja tego ostatniego.

a) Pomijając liczne naukowe dociekania, stale prowadzone w pracowniach naukowych różnych krajów, można stwierdzić, że obecnie w technice stosowane są następujące drogi otrzymywania butadienu:

Niemcy:

Karbid \rightarrow acetylen \rightarrow ald. octowy \rightarrow aldol \rightarrow glikol butylenowy \rightarrow butadien 1,3.

Polska, Sowiety:

Alkohol etylowy \rightarrow butadien 1,3.

Kwestia otrzymywania butadienu w sposób możliwie niekosztowny i łatwy, jest sprawą zasadniczą dla produkcji syntetycznego kauczuku. Jak dotąd, ta właśnie część fabrykacji najbardziej wpływa na utrzymanie się stosunkowo wysokiej ceny produktu syntetycznego.

b) Butadien polimeryzuje samorzutnie pod wpływem światła²²⁾. Jednakże reakcja ta przebiega bardzo wolno i daje produkt nie nadający się do użytku technicznego. W technice okazało się konieczne zastosowanie odpowiednich katalizatorów. Z wielu używanych w tym celu substancji rozpowszechniło się najbardziej stosowanie metali alkalicznych Na, K i Li—w niewielkiej ilości i postaci rozdrobnionej, w celu otrzymania możliwie dużej powierzchni reagującej. Najczęściej stosuje się Na—jako najodstępniejszy, to też ten typ polimeryzacji nosi nazwę—sodowej.

Drugą—nowszą i coraz szerzej obecnie stosowaną metodą, jest polimeryzacja w emulsji; ma ona, między innymi, tę przewagę nad wyżej wymienioną, że jest znacznie bezpieczniejsza w zastosowaniu fabrycznym. Ostatnio opracowano metodę tzw. polimeryzacji mieszanej, polegającą na polimeryzacji wspólnej dwu zmieszanych w emulsji nienasyconych związków, które tworzą polimery mieszane, posiadające zupełnie nowe, w porównaniu ze składnikami, cechy. Związków tych w żadnym razie nie można uważać za mieszaniny fizyczne. Przez odpowiednie dawkowanie składników można wpływać na własności fizyczne otrzymwanego polimeru zmieniające się wraz z jego składem. Droga polimeryzacji mieszanej otrzymuje się obecnie najlepsze gatunki niemieckich kauczuków syntetycznych²³⁾.

Przeróbka kauczuku syntetycznego odbywa się przede wszystkim w podobnych warunkach i aparaturze jak i naturalnego. Jeżeli chodzi o kauczuk butadienowy to mieszanki

przygotowuje się z niewielkimi, stosunkowo, zmianami, z których zasadniczą jest większa zawartość procentowa sadzy (nie mniej jak 25—30%). Charakterystyczną bowiem cechą tego rodzaju kauczuków syntetycznych jest przejawianie dobrej wytrzymałości tylko w tzw. *wysoko napełnionych* mieszankach takich, do których dodano duży procent sadzy. Przebieg wulkanizacji jest zbliżony w kauczuku syntetycznym i naturalnym. Trudności obróbki, występujące szczególnie przy emulsyjnych produktach sztucznych, spowodowane są ich małą termoplastycznością przy dużej twardości, oraz brakiem lepkości.

Produkty polimeryzacji butadienu 1,3 można podzielić (według wyżej wspomnianych metod polimeryzacji) na dwie grupy: a) polimery sodowe; b) emulsyjne.

Do kategorii a) zaliczają się tzw. *Buny cyfrowe* (85 i 115), *Ker* i sowiecki *SK*. *Buny cyfrowe* i *Ker* stoją po względem własności fizycznych mniej więcej na tym samym poziomie. Ustępują one kauczukowi naturalnemu w pierwszym rzędzie co do elastyczności, wytrzymałości na rozerwanie, mają natomiast dobrą odporność na ścieranie²⁴⁾ i starzeją się wolniej od mieszanek naturalnych. W porównaniu z polimerami emulsyjnymi są polimery sodowe bardziej plastyczne i łatwiejsze w obróbce, lecz nie dorównują pierwszym pod względem odporności na czynniki chemiczne i wysoką temperaturę. Sowiecki *SK* istnieje w trzech odmianach—*SKB* normalnie otrzymywany metodą *Lebiediewa*²⁵⁾ butadienowy kauczuk syntetyczny, *SKT*—ten sam produkt dodatkowo opracowany termicznie²⁶⁾ i *SKA*, którego produktem wyjściowym był butadien pochodzący z gazów krakingowych kaukaskiej ropy naftowej.

TABLICA 1.

Własności fizyczne kauczuku naturalnego i kauczuków butadienowych sodowych

Rodzaj kauczuku	Wytrzym. na rozerw.	Rozciągliwość graniczna	Twardość Schore'a	Elastyczność (Pendelhamer)
Kauczuk naturalny . .	260	600	65	50
Buna 85 . .	175	600	55	30
Buna 115 . .	200	700	60	40
<i>Ker</i> ²⁷⁾ . . .	200	750	60	35
<i>SK</i>	154—190	424—538	—	—

O jakości produktów sowieckich wiadomo bardzo mało; pisma specjalne sowieckie, obfitujące w liczne rozważania naukowe, podają rzadko i niekompletnie ściślejsze dane co do własności fizycznych otrzymanych w Sowietach produktów. Opierając się na danych pośrednich²⁸⁾ można jednak wnioskować że własności mechaniczne *SK* nie są, pod wieloma względami, zadowalające. Wiadomo również, że na skutek

²⁴⁾ Ins. of the Rubber Ind. Buna Rubber, India Rubber J. XCVII, 203 (1939)

²⁵⁾ Lebiediew S. W. str. 465

²⁶⁾ Połoskin i Gotowkin., Żurn. Chim. prom. 12, 831 (1935)

²⁷⁾ Wyniki podane przeze mnie dla *Keru* są rezultatem badań próbek produktów półtechnicznych otrzymywanych w Chem. Inst. Bad.; analogicznych badań produktów fabrycznych jeszcze przytoczyć nie można.

²⁸⁾ Lebiediew S. W. l. c. str. 743

²²⁾ Kublicki, Sintet. Kaucz., 5, 30 (1936)

²³⁾ Stöcklin P. Rub. Techn. Conf. London 21.V. 1938, Preprint 86

niedostatecznie uregulowanych metod pracy, produkt jest bardzo niejednorodny, co niezmiernie utrudnia fabrykom przetwórczym dobrą jego przeróbkę. Sprawa obniżenia kosztów produkcji SK jest w Sowietach bardzo paląca. Obecnie cena jest wysoka, gdyż, według rosyjskiego obliczenia, aby otrzymać 1 t kauczuku trzeba zużyć 5,2 t alkoholu etylowego. Jeśli przeliczyć to na surowiec rosyjskiego spirytusu—ziemiaki—to okaże się, że na 1 t kauczuku należy zużyć zbiór z 5 ha pola.

b) Polimeryzacja w emulsji wodnej mieszana dała w rezultacie najlepsze niemieckie produkty, a mianowicie: *Buna-S*—produkt polimeryzacji butadienu ze styrenem *Buna N*—czyli *Perbunan*, produkt polimeryzacji butadienu z nitylem akrylowym.

Buna NN—*Perbunan extra*, produkt polimeryzacji butadienu ze zwiększoną ilością nitylu akrylowego.

Zasadniczą zaletą *Perbunanów* jest, przy dobrych własnościach mechanicznych, wybitna odporność na działanie zarówno olejów mineralnych jak roślinnych i zwierzęcych. Cecha ta ma ogromne znaczenie, gdyż jedną z wielkich wad kauczuku naturalnego, powodującą jego szybkie zużycie, jest łatwość pęcznienia, po którym następuje zniszczenie w olejach i rozpuszczalnikach organicznych. Również niedostateczna wytrzymałość na podwyższoną temperaturę (Kauczuk naturalny zaczyna mięknąć już w 80°C, a wulkanizaty około 120°C), co powoduje w wielu przypadkach niemożność zastosowania kauczuku naturalnego. Wulkanizaty *Perbunanu* natomiast na skutek ogrzewania lekko twardnieją na powierzchni mało zmieniając własności mechaniczne nawet w temperaturach, w których wulkanizaty kauczuku mięknią i kleją się, a elastyczność ich spada znacznie.

Tablica porównawcza poniżej przytoczona (według Stöcklina²⁹⁾ wykazuje zmiany twardości i elastyczności kauczuku naturalnego i *Perbunanu* pod działaniem pary przegrzanej lub powietrza w 150°.

TABLICA 2.

Czas	Kauczuk naturalny		Perbunan		
	Elastyczność %	Twardość Shore'a	Elast. %	Twardość Shore'a	
0 dni	70	60	54	49	Para przegrzana 150°C
8 „	52	43	40	61	
16 „	48	33	40	64	
0 godz.	70	60	54	49	Powietrze ogrzane do 150°C
20 „	46	50	45	52	
30 „	42	50	44	57	
40 „	35	44	39	59	

Ścieralność wulkanizatów *Perbunanu*²⁹⁾ jest mniejsza niż wulkanizowanego kauczuku naturalnego. Najwytrzymalsza w tym kierunku mieszanka na opony, w porównaniu z analogiczną próbką kauczuku naturalnego dała 60–70 jednostek straty przy ścieraniu dla wulkanizatu *Perbunanu* przy 100 jednostkach dla wulkanizatu kauczuku naturalnego. *Perbunan extra* jeszcze przewyższa *Perbunan* pod względem odporności na działanie olejów, natomiast pod względem elastyczności wulkanizaty jego ustępują nieco wulkanizatom *Perbunanu*.

²⁹⁾ Stöcklin P. l. c. str. 6

TABLICA 3.
Własności mechaniczne kauczuku naturalnego,
Buny S i Perbunanu

Rodzaj kauczuku	Wytrzymałość na rozerw.	Rozciągliwość graniczna	Twardość Shore'a	Elastyczność (Pendelhammer)
Kauczuk nat.	260	600	65	50
<i>BunaS</i> . . .	275	650	65	50
<i>Perbunan</i> . .	300	600	70	45

Grupa II. Produkty polimeryzacji 2—chloro butadienu 1,3.

Przez polimeryzację w emulsji chloroprenu otrzymuje się produkt zwany w Ameryce *Neoprenem*. Analogiczny do niego jest sowiecki *Sowpren*, który otrzymano w sposób zupełnie podobny do *Neoprenu*. *Neopren* jest produktem bardzo kosztownym w porównaniu z kauczukiem naturalnym. W r. 1337 w Ameryce (według Nauntona) 1 kg. *Neoprenu* kosztował 4–5 razy więcej niż także ilość kauczuku naturalnego. Koszt ten miał spaść do trzykrotnej ceny kauczuku naturalnego.

Chloropren otrzymuje się z butadienu działaniem HCl w obecności mieszaniny chlorku miedzi i chlorku amonu, działających katalitycznie; polimeryzuje on 700 razy szybciej od izoprenu, podczas procesu polimeryzacji tworzą się różne polimery zależnie od warunków³⁰⁾.

Carothers, twórca kauczuku polichloroprenowego, wyodrębnił 5 polimerów, z pomiędzy których najważniejsze z punktu widzenia produkcji są dwa: wysoce plastyczny polimer α i bardzo podobny do wulkanizatów kauczuku naturalnego nie plastyczny i twardy polimer μ .

Kauczuki polichloroprenowe nie wymagają wulkanizacji siarką, zmiana konfiguracji wewnątrz cząsteczki zachodzi samorzutnie podczas ogrzewania³¹⁾. Pomimo wysokiej ceny *Neopren* wywalczył sobie miejsce na rynku amerykańskim, gdyż jego wartościowe własności fizyczne umożliwiają zastosowanie go tam, gdzie kauczuk naturalny nie nadaje się, np. do połączeń w których przewidziany jest kontakt z olejem. *Neopren* jest mniej przepuszczalny dla gazów niż kauczuk naturalny, któremu przy tym nie ustępuje pod względem elastyczności, wytrzymałości, odporności na ścieranie. Ujemną cechą kauczuków chloroprenowych typu powyższego jest ich przykry zapach, który uniemożliwia zastosowanie ich np. do przedmiotów użytku domowego.

Ostatnio opracowano nowy typ *Neoprenu* (*Neopren G*³²⁾, który otrzymano w zupełnie innych warunkach niż dawny typ E. Oczywiście szczegóły utrzymane są w tajemnicy, tym bardziej, że nowy produkt przewyższa dawny pod każdym względem. *Neopren G* ma odznaczać się bardzo słabym zapachem—słabszym nawet niż kauczuk naturalny.

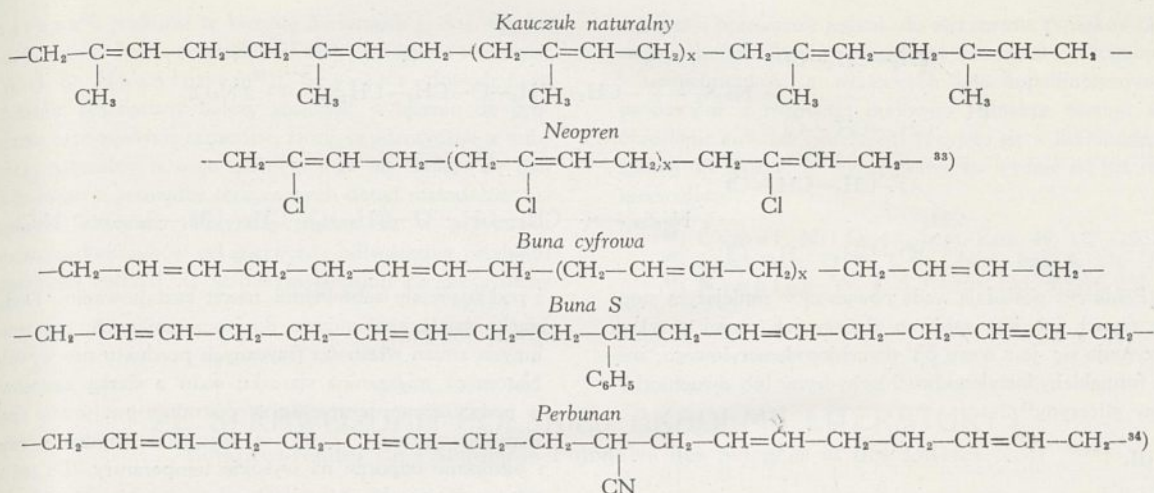
Budowa butadienowych i chlorobutadienowych kauczuków syntetycznych

Schematycznie wzory kauczuków butadienowych i *Neoprenu* przedstawiają się jak następuje:

³⁰⁾ Klebański i Wassiliewa Żurn. prakt. chim. 144, 251 (1936)

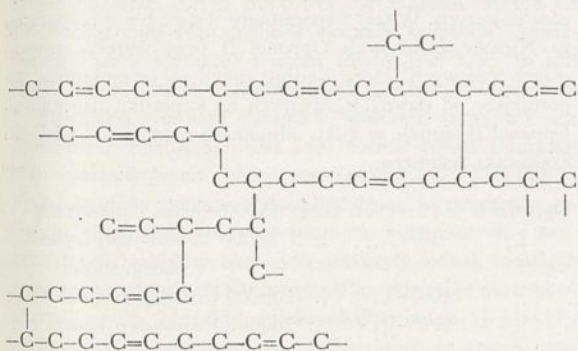
³¹⁾ Guerin H. I. l. c. str. 327

³²⁾ Schidrowitz Ph. India Rubber J. XCIV, 77, (1939)



Prawdopodobnie jednakże wzór tego rodzaju o otwartym łańcuchu węglowym jest całkowicie słuszny poza kauczukiem naturalnym tylko dla *Neoprenu*, który z pomiędzy dotąd otrzymanych kauczuków syntetycznych jest najbardziej podobny w budowie do naturalnego³³⁾. Badania rentgenograficzne potwierdzają przypuszczenie, że *Neopren* przy bardzo różnych własnościach fizycznych różni się co do budowy od naturalnego kauczuku jedynie tym, że zamiast grup CH₃ zawiera atomy Cl—przy jednakowym łańcuchu węglowym.

Inaczej rzecz się ma z kauczukami butadienowymi. Podczas polimeryzacji zachodzi w tym przypadku zjawisko tzw. cyklizacji. Zamiast jednego długiego łańcucha pojawiają się wtedy liczne krótsze, łączące się z kolei między sobą mostkami. W ten sposób tworzy się kompleks dla którego *Staudinger*³⁵⁾ podał wzór następujący:



Tej zcyklizowanej budowie przypisują wpływ na zasadnicze cechy różniące kauczuki butadienowe od kauczuku naturalnego. Budowa otwartego łańcucha węglowego powoduje plastyczność, małą odporność na gorąco i skłonność do dezagregacji—charakterystyczne dla kauczuku naturalnego. Natomiast częściowo zcyklizowany łańcuch kauczuków butadienowych wpływa na większą twardość, wytrzymałość na ścieranie oraz odporność na wyższe temperatury—cechy charakterystyczne wymienionych produktów sztucznych. Na skutek starzenia się w kauczukach syntetycznych zachodzi dalsza cyklizacja połączona ze stopniowym twardnieniem,

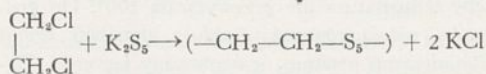
wprost przeciwnie do kauczuku naturalnego miękniejącego w tych samych warunkach na skutek dezagregacji³⁷⁾.

Skłonność do cyklizacji jest z reguły większa przy polimeryzacji w emulsji niż przy sodowej. To też polimery emulsyjne odznaczają się wyżej wymienionymi cechami w stopniu znacznie większym; w czasie procesu polimeryzacji konieczne jest dodawanie do nich środków przeciwdziałających zcyklizowaniu. Istnieje natomiast przypuszczenie, że przy polimeryzacji mieszanej (np. ze styrenem lub nitylem akrylowym) cyklizacja jest w dużym stopniu zmniejszona.

Grupa III. Tioplasty

Produkty kondensacji chlorku etylenu, eteru dwuchloroetylowego, dwuchlorohydrynu gliceryny i innych alifatycznych lub alifatyczno-aromatycznych dwuchlorowcowych pochodnych węglowodorów z wielosiarczkami alkalicznymi—noszą wspólną nazwę *Tioplastów*.

Tiokole wyrabiane w U. S. A. i w Niemczech oraz w Sowietach otrzymuje się z kondensacji chlorku etylenu z wielosiarczkami metali alkalicznych (przeważnie z pięciosiarczkami³⁸⁾).



Wulkanizacja, tj. przejście ze stanu plastycznego do elastycznego następuje przez ogrzewanie z tlenkiem ołowiu do 140°. W ten sposób otrzymane wulkanizaty mają konsystencję bardzo podobną do wulkanizatów kauczuku. Wprawdzie elastyczność tych produktów i wytrzymałość na rozzerwanie jest mała³⁹⁾ jednak są użyteczne dzięki swej wybitnej olejoodporności i trwałości; w olejach nie tylko nie pęcznieją—jak to ma miejsce z kauczukiem naturalnym i z większością syntetycznych—lecz nieznacznie zmniejszają swą objętość, starzeją się bardzo wolno, ozon nie działa na nie zupełnie. Ogromną ich wadą jest bardzo silny i przykry zapach. Obróbka techniczna musi odbywać się w niskich temperaturach, walcowanie na zimnych walcach, gdyż przy ogrzewaniu mieszanki wydzielają się gazy atakujące oczy robotników⁴⁰⁾.

³³⁾ Wibaut J. P. *India Rubber J.* XCII 619 (1936)

³⁴⁾ Stöcklin P. *Kautschuk* 15, 1 (1939)

³⁵⁾ Carothers, J. *Am. Chem. Soc.* 53, 4203, 1931. *Ind. Eng. Chem.* 26, 30 (1934)

³⁶⁾ Stöcklin P. *Kautschuk* 15, 2 (1939)

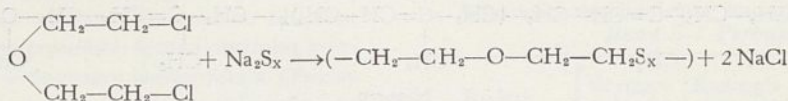
³⁷⁾ Stöcklin P. *Kautschuk* 15, 2 (1939)

³⁸⁾ Spielberger G. *Kautschuk* 13, 137 (1937)

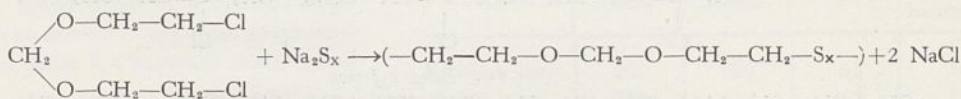
³⁹⁾ Zoepritz H. P. *Kautschuk* 13, 141 (1937)

⁴⁰⁾ Källner G. *Kautschuk* 14, 219 (1938)

I.

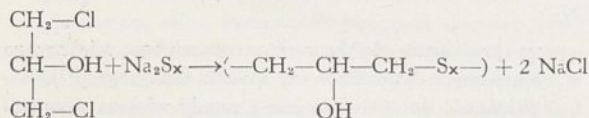


II.



Perdureny posiadają wadę powyższą w mniejszym stopniu, zapach ich jest zarówno słabszy jak mniej przykry. Otrzymuje się je z eteru $\beta\beta'$ dwuchlorodwuetylowego, acetalu formaldehydoetylenodwuchlorohydryny lub dwuchlorohydryny gliceryny⁴¹⁾.

III.



„Wulkanizacja”, która zachodzi tu w obecności tlenku cynku zbiega się z kondensacją połączoną z utlenieniem i wydzielaniem wody.

Obecnie wyrabiane są w Niemczech następujące produkty tego typu:

Perduren G—eter dwuchloroetylowy + wielosiarczek sodu.

Perduren H—acetal dwuchloroetylowy formaldehydu + wielosiarczek sodu.

Perduren L—specjalna mieszanina *Perdurenu* z *Perbunanem*.

Perduren Sp.—wodna zawiesina *Perdurenu H*.

Perdureny dzięki swej termoplastyczności są łatwiejsze w przeróbce niż *Perbunany*. Cząsteczka *Perdurenu* nie zawiera w budowie swej podwójnych wiązań dzięki czemu związki te są wybitnie odporne na działanie powietrza, ozonu, wielu rozpuszczalników, wreszcie olejów, z zastrzeżeniem, żeby temperatura nie przewyższała 100°. Do grupy *Tioplastów* należą również: produkt angielski *Etanit* rosyjskie *Resinity* oraz ostatnio opatentowany japoński *Tionit*, otrzymany nieco inaczej niż wymienione wyżej produkty, a mianowicie przez polimeryzację siarczku etylenu.

Termoplastyczne produkty przejściowe pomiędzy grupą kauczuku syntetycznego a masami plastycznymi.

Stanowią one etap przejściowy pomiędzy grupą kauczuku syntetycznego a masami plastycznymi.

Najważniejsze z nich:

Koroseal		U. S. A.
A X F		
Oppanol B		Niemcy

Koroseal otrzymuje się przez polimeryzację chlorku winilu. Do polimeru dodaje się plastykatora (najczęściej fosforan trójkrezyłowy), oraz tzw. pigmentów (dodatki, które stosuje się w celu nadania pewnych różnic w wyglądzie zewnętrznym jak również specjalnych własności gotowym produktem). Tak otrzymany materiał jest wysoce termoplastyczny

i poddający się subtelnemu nawet kształtowaniu. Dodatek siarki działa analogicznie do wspomnianych pigmentów; innych zmian własności fizycznych produktu nie wywołuje. Natomiast mieszanina siarczku sodu z siarką zastosowana w podwyższonej temperaturze powoduje gwałtowny spadek termoplastyczności, dając w rezultacie produkty twarde i ogromnie odporne na wysokie temperatury. To też wyroby z *Korosealu* obejmują bardzo szerokie granice co do jakości i przeznaczenia—zaczynając od przedmiotów artystycznych, a kończąc na przydatnych w technice⁴²⁾.

Oppanol B jest według francuskiego inżyniera *Jacobsa* produktem polimeryzacji izobutyleny⁴³⁾, który otrzymuje się jako produkt uboczny przy fabrykacji butadienu. Natomiast literatura niemiecka⁴⁴⁾ podaje o nim tylko tyle, że jest to nasycony wysokopolimeryzowany węglowódor. *Oppanol B* ma swoiste a bardzo cenne własności fizyczne: zachowuje elastyczność przy wahaniami temperatury w granicach od -50 do +100°C, opiera się całkowicie działaniu wszystkich rozcieńczonych i niektórych stężonych kwasów, jak również ozonu⁴⁵⁾, ma doskonałe własności izolacyjne, które nie ulegają zmianie nawet po 24 godzinach przetrzymywania materiału w wodzie. Higroskopijność jego i przepuszczalność dla gazów jest znacznie mniejsza niż kauczuku naturalnego. Jest wysoce odporny na działanie chemiczne iperytu i innych gazów bojowych. Wyżej wspomniany *Jacobs* przypuszcza, że Niemcy zastosowali *Oppanol B* przy wyrobieniu masek gazowych, które według niego są czterokrotnie odporniejsze od dawnych, opartych na kauczuku naturalnym. *Oppanol B* istnieje w kilku odmianach zależnie od wielkości cząsteczki polimeru.

<i>Oppanol B</i>	15—c. cz. około 15000	—lepki i plastyczny
„	50— „ „	50000 o mniejszej lepkości i plastyczności
„	100— „ „	100000 } różniące się b. mało od
„	200— „ „	200000 } surowego kaucz. nat.

Dodanie 25% lub nawet więcej *Oppanolu* wpływa dodatnio na polepszenie własności fizycznych kauczuku naturalnego.

AXF—produkt otrzymany z dwuchlorku etylenu i aromatycznych węglowodorów w obecności AlCl_3 ⁴⁴⁾, używany jest przeważnie jako dodatek do kauczuku naturalnego.

Na zakończenie muszę zaznaczyć, że nazwa *syntetyczny kauczuk*, która rozpowszechniła się w literaturze wszystkich krajów w zastosowaniu do licznych produktów o własnościach fizycznych zbliżonych do kauczuku naturalnego, wywołuje energiczny sprzeciw niektórych uczonych: H. P.

⁴²⁾ Brous S. L. Semon W. L. Ind. Eug. Chem. 27, 667 (1935)

⁴³⁾ Jacobs F. I. c. str. 251

⁴⁴⁾ Schwarz A. Kunststoffe 29, 9 (1939).

⁴⁵⁾ Oppanol B. — Rubber Age (N. I.) 42, 186. (1937)

⁴¹⁾ Stöcklin P. I. c. 23)

Stevens⁴⁶⁾ podniósł tę kwestię na łamach J. Soc. Chem. Ind. Chem. a. Ind. i polemizował czas dłuższy na ten temat z W. J. S. Nauntonem⁴⁷⁾; Stevens dowodził, że określenie syntetyczny należy stosować wyłącznie do produktów otrzymanych sztucznie, które są identyczne z substancją naturalną, a więc zdaniem jego nie nadaje się ono dla żadnego z pomiędzy otrzymanych dotąd materiałów zastępczych kauczuku. Przyznać trzeba, że w przypadku sztucznych kauczuków cel pierwotny odtworzenia produktu naturalnego zatracił się w dużym stopniu. Liczne syntezy

zmierzają przeważnie jedynie do otrzymania związków o własnościach fizycznych naturalnego kauczuku wzbogaconych i uzupełnionych, a właściwych wysokopolimeryzowanym produktom o rozmaitej budowie. Jednakże niezbyt ściśle określenie *kauczuk syntetyczny* przyjęło się w literaturze specjalnej tak dalece, że wyrugowanie go wydaje się już rzeczą niemożliwą.

⁴⁶⁾ Lamel H. Oest. Chem. Zeit. 40, 127 (1937)

⁴⁷⁾ Stevens H. P. J. S. Chem. Ind. 5, 276 (1936)

⁴⁸⁾ Naunton W. J. S. Chem. Ind. 5, 276 297

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII LITERATURY¹⁾

Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres

Na posiedzeniu zwyczajnym wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 17 czerwca 1938 czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę pp. S. Szczeniowskiego, St. Ziemeckiego i K. Jodko-Narkiewicza pt. *Jonizacja właściwa, charakteryzująca promienie kosmiczne*.

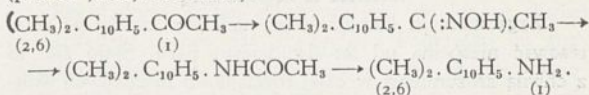
W locie balonem swobodnym jeden z autorów (N.-J.) dokonał w dniu 14.V.1938 r. pomiarów natężenia promieni kosmicznych na wysokościach pomiędzy 5,5 a 10 km. Do pomiarów użyto dwu komór jonizacyjnych: jednej, napełnionej azotem, sprężonym do 16,5 atm., drugiej, zawierającej krypton pod tym samym ciśnieniem. Technika pomiarów była taka sama jak w r. 1936, z tą wszakże różnicą, że kontrolowano wciąż czułość elektrometru za pomocą wzorcowego ogniwa, dzięki czemu pomiary stały się znacznie dokładniejsze i pewniejsze. Okazało się, że w całym badanym obszarze górnej troposfery, w zakresie ciśnień od 380 do 207 mm Hg, stosunek jonizacji kryptonu (zawierającego 5,5% ksenonu) i azotu równy jest 3,06, to jest równa się stosunkowi gęstości tych gazów. Natomiast w w przypadku promieni γ radu C stosunek powyższy jest odmienny i wynosi 5,3, jest więc niemal równy ilorazowi liczb porządkowych obu pierwiastków. J. Juilfs i V. Masuch pierwsi wykazali różnicę w przebiegu jonizacji gazów pod wpływem promieni kosmicznych i promieni γ . Badania tych uczonych dotyczyły jednak twardego promieni kosmicznych, filtrowanych na poziomie morza poprzez 10 cm Pb. Na podstawie swych doświadczeń J. Juilfs dochodzi do wniosku, że proporcjonalność do gęstości gazów dotyczy tylko twardej składowej promieniowania. Z pomiarów autorów wynika, że proporcjonalność jest ogólną własnością wszelkich promieni kosmicznych, gdyż na wyżej wskazanych wysokościach promienie miękkie stanowią niewątpliwie składnik przeważający. Krzywe, tak otrzymane w tym locie jak również w dwu lotach poprzednich, sięgających niemal granicy troposfery, mają bezwzględnie ciągły charakter i nie wykazują olbrzymich wahań, które znaleźli pracownicy Instytutu W. Kolhörstera: G. A. Suckstorff i ostatnio J. Juilfs.

¹⁾ Czyniąc zadość życzeniu Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego podejmujemy przerwana z rokiem 1929 publikację referatów interesujących chemika, z posiedzeń P. A. U., aby udostępnić je szerszym kołom chemików.

Krzywe uzyskane przez autorów są bardziej strome od krzywej W. Kolhörstera, a obliczone przez nich współczynniki absorpcji rosną regularnie, choć powoli, z wysokością. Strome maksimum współczynnika absorpcji w okolicy 6500 m, znalezione przez W. Kolhörstera w jego historycznie tak ważnych badaniach, należy zdaniem autorów uważać za nierealne. W świetle zupełnej ciągłości krzywych natężenia promieni kosmicznych hipoteza istnienia w atmosferze ciał radioaktywnych pozaziemskiego pochodzenia wydaje się co najmniej zbędna.

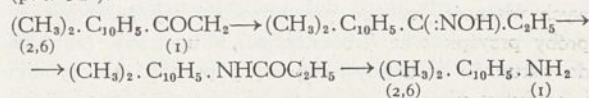
Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę wykonaną wspólnie z pp. K. Stecem i P. Zagałą pt. *Studia nad ketonami pochodnymi 2,6-dwumetylo-naftalenu*.

2,6-Dwumetylo-naftalen reaguje z chlorkiem acetylu w obecności chloru glinu tworząc 1-aceto-2,6-dwumetylo-naftalen, p. t. 71⁰ (Ber. 1929 950). Autorom powiodło się określić konstytucję tego ketonu na podstawie jego przemian kolejnych w oksym (p. t. 143⁰), w 1-acetoamino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 206⁰) i w 1-amino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 91⁰, Ber. 1922 2280).



1-Aceto-2,6-dwumetylo-naftalen utleniany za pomocą podchlorynu sodowego tworzy kwas 2,6-dwumetylo-1-naftoesowy, p. t. 204⁰, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ (Ber. 1927 244), poddany zaś redukcji za pomocą metody Clemmense na przemienia się w 1-etylo-2,6-dwumetylo-naftalen, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, (p. wrz. 162⁰/33 mm, pikrynian p. t. 118⁰).

Działając z kolei chlorkiem propionylu na 2,6-dwumetylo-naftalen w obecności chloru glinu autorzy otrzymali 1-propionilo-2,6-dwumetylo-naftalen (słupki, p. t. 49⁰), keton, którego wzór konstytucyjny wynika z przemiany jego oksymu (p. t. 130⁰) w 1-propioniloamino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 200⁰) i w 1-amino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 91⁰).



1-propionilo-2,6-dwumetylo-naftalen utleniany za pomocą podchlorynu sodowego tworzy wspomniany już wyżej kwas 2,6-dwumetylo-1-naftoesowy (p. t. 204⁰).

Wiadomości bieżące

Nouvelles de jour

KONKURS

Komitetu Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego.

1. Komitet Fundacji ogłasza konkurs na pracę samodzielną z dziedziny chemii i technologii celulozy lub włókna sztucznego, napisaną przez obywatela polskiego w języku polskim w ciągu trzechlecia 1938-1940.

2. Za najlepszą pracę przyznana będzie nagroda pieniężna w wysokości 10 000 zł. oraz medal pamiątkowy. Komitet ma prawo podzielić nagrodę.

3. Nagroda może być przyznana zarówno za prace opublikowane, jak i napisane specjalnie na konkurs, pod warunkiem, że prace te nigdzie dotąd nie były nagrodzone.

4. Prace, nadsyłane na konkurs, winny być przez autorów zgłoszone w dwóch egzemplarzach pod adresem Komitetu Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego, Warszawa, Wilcza 9A.

5. Łącznie z pracą na konkurs należy przesłać życiorys autora oraz w wypadku, jeżeli praca została wykonana w zakładzie naukowym—zaświadczenie kierownika zakładu.

6. Termin składania prac upływa 31 grudnia 1940 roku.

I Zjazd Sekcji Technologii Chemicznej Przemysłu Rolnego Z. I. Ch. R. P. odbędzie się w Poznaniu w dniu 3-go maja 1939 r.

Temat zjazdu: *Zadania przemysłu chemicznego, oparte o krajowych surowcach rolniczych, mające na celu podniesienie rentowności produkcji tychże surowców.*

Projektuje się referaty i dyskusje z wszystkich gałęzi technologii chemicznej przemysłu rolnego. W treści ich będzie wykazane jakie dany dział przemysłu posiada możliwości zwiększenia dochodu gospodarstw rolnych. Uczestnicy zjazdu będą mogli korzystać ze zniżek kolejowych „Targów Poznańskich”. Przewodniczący Sekcji *Dr inż. Henryk Niewiadomski*, Tczew, ul. Za Dworcem 3.

PIERWSZY MIĘDZYNARODOWY ZJAZD DLA WALKI Z KOROZJĄ

Zagadnieniem korozji świat naukowy zaczął się interesować niespełna od lat dwudziestu paru. Stało się to z chwilą zrozumienia w całej rozciągłości niszczących skutków jej działania i strat, stąd wynikających. Świat rozpoczął walkę wszelkimi środkami; badania naukowe sprzęgały się z doświadczeniem praktyki, wysiłki kolektywne nad środkami zapobiegania i ochrony z ulepszeniem tworzyw istniejących i odkrywaniem nowych.

Te wysiłki zespołowe nauki i praktyki sprawiły, że pewnego dnia mechanizm korozji i odporności chemicznej stał się dla ogółu zrozumiały, dzięki teorii elektrolitycznej *U. R. Evansa*, pracom źródłowym *G. D. Bengouha* i innych. Zrozumiano znaczenie tworzenia się niewidocznej ochronnej warstewki tlenków metalicznych na powierzchni metali i stopów przemysłowych. Wychodząc z tych przesłanek, odkryto stale i stopy nie utleniające się (potocznie zwane nierdzewnymi). Dla kontrolowania i poznawania nowych własności należało przeprowadzić najróżnorodniejsze próby przyspieszone (laboratoryjne), długotrwałe (zbliżone do warunków naturalnych), próby odporności na czynniki i produkty uboczne przemysłu chemicznego, pod ciśnieniem zwykłym i zwiększonym dla procesów katalitycznych, w temperaturach zwykłych oraz wysokich (kotły).

W perspektywie takiego bogactwa prac i zagadnień oraz wielorakiej dokumentacji, stało się rzeczą nader ko-

nieczną zetknięcie zainteresowanych fachowców różnych krajów dla wymiany swych poglądów i doświadczeń, porównania sposobów kontroli procesów korozji itd.

W zrozumieniu tej potrzeby fachowe organizacje francuskie (Tow. Chemii Przemysłowej oraz Centrum Wyszkożenia Technicznego), postanowiły zorganizować pierwszy międzynarodowy zjazd korozyjny w Paryżu. Zjazd odbył się w czasie od 19 do 24 listopada w Domu Chemii (fundacja międzynarodowa, powstała dzięki udziałowi sześćdziesięciu państw z okazji obchodu w r. 1927 stulecia narodzin *Marcelego Berthelota*). Celem zjazdu były:

1) koordynacja badań przedsięwziętych przez różne organizmy różnych państw w celu wzajemnych informacyj i kooperacji naukowej,

2) przedłożenie stanu aktualnego różnych problemów w odniesieniu do korozji praktycznej, przeprowadzonych doświadczeń i opisu proponowanych lub adaptowanych urządzeń,

3) zaznajomienie z materiałami i metodami stosowania różnych powłok ochronnych, najbardziej korzystnych w chwili obecnej.

W ten sposób zagadnienia korozyjne rozpatrywane były na zjeździe z punktu widzenia: naukowego, praktycznego i szkoleniowego.

Zjazd połączony był z wystawą antykorozyjną, na której 69 stoisk reprezentowało najpoważniejsze firmy francuskie, belgijskie, niemieckie i in., przedstawiając dorobek lat ostatnich w zakresie produkcji stali antykorozyjnych, specjalnych metali lekkich, powłok ochronnych itd. Zainteresowanie budziły np. stale firmy *Bergische Stahl-Industrie Remscheid (Rhenanie)*:

a) stal kwasoodporna *HSB 3*, o zawartości 30% Cr z dodatkiem Mo,

b) stal odporna na wysokie temperatury *HSB 1* z zawartością 26% Cr.

Stal *HSB 3* ma być również najzupełniej odporna na roztwory wodne oraz stopione sole amonowe NO_3 , SO_4 i Cl oraz kwaśnych siarczynów, octanów itd. Zakłady *Jacob Holtzer (Loire)* demonstrowały wyroby ze stali specjalnej, odpornej na tzw. korozję międzykrystaliczną (*Corrosion fissurante*), nader niemiłą dla przemysłu. Polega ona na tworzeniu się w stalach 18/8 w temperaturach 500-900°C węglików chromu, które, wydzielając się na granicy kryształów, zubożają tworzywo w chrom, tym samym powodując jego mniejszą odporność na czynniki chemiczne. Dominującą część wystawy zajmowały stoiska firm, produkujących pokrycia ochronne dla metali pod często fantastycznymi nazwami. Można je ująć w trzy zasadnicze grupy:

a) farby, lakiery, werniksy i emalie, które pokrywają powierzchnię metalu, nie wiążąc się z nią,

b) pokrycia metaliczne, stosowane na drodze elektrolitycznej lub termicznej,

c) pokrycia na drodze chemicznej, polegające na zmianie powierzchni metalu na związek bardziej pasywny.

Ostatnia grupa była najliczniej reprezentowana. W grupie a) zwracały uwagę farby na podstawie kauczuku chlorowanego (*Pechiney*).

Z ważniejszych sposobów ochrony chemicznej należy wymienić:

1) parkeryzację,

2) bonderyzację (odmiana parkeryzacji, mająca

na celu stworzenie powierzchni łatwo chwytającej farby i lakiery—nadaje się również do stopów cynkowych),

3) protalizację—służy dla ochrony metali lekkich. Polega na utworzeniu na powierzchni metalu halogenowych związków kompleksowych o najwyższym stopniu utlenienia z aluminium i dodatkowymi metalami ciężkimi. W końcowym stadium następuje impregnacja wyżej wymienionych związków na powierzchni metalu.

4) udylitację (Procédé l'Udylite)—jest ona właściwie elektrolitycznym procesem kadmowania dla tworzyw żelaznych i miedzianych, dając powłokę o silnym połysku srebrzystym.

5) roworyzację, polegającą na impregnacji elektrolitycznej metalu chroniącego do metalu chronionego. Nie tworzy więc powłoki ochronnej, a zbliża się mechanizmem procesu do tzw. „cementacji”, z tą zasadniczą różnicą, że przeprowadzony jest na zimno w roztworze wodnym, przy użyciu słabego prądu w ciągu 5 minut.

6) alumulitację (Procédé Alumilite), służącą do ochrony i barwienia aluminium i jego stopów. Zasadą postępowania jest proces anodowego utleniania. Powłoka posiada silny połysk, temperaturę topliwości znacznie wyższą od metalu, oraz właściwości absorpcyjne, zezwalające na stosowanie całej skali różnorodnych powłok kolorowych.

7) ciferyzację (Procédé Cifer)—polegającą na chemicznej zmianie powierzchni stali na gorąco, przez wytworzenie silnie przylegającego laku—w jednej operacji.

8) piwalizację—polegającą na tworzeniu powłok ochronnych na drodze elektrolitycznej, głównie przy pomocy miedzi, niklu i chromu.

Wystawa nosiła charakter poważny, uwzględniając dorobek literatury fachowej za ostatnie lata.

Między innymi Bureau International des Applications de l'Aluminium przedłożyło projekt normalizacji metod badań korozyjnych dla aluminium i jego stopów.

Na zjazd zostało zgłoszonych ponad 100 referatów, z których, ze względu na opóźnione terminy, uwzględniono w programie 74. Zjazd liczył ponad 500 uczestników. Delegaci obcych państw reprezentowali: Belgię, Anglię, Niemcy, Szwecję, Polskę, Hiszpanię, Italię, St. Zjednoczone i Norwegię. Delegatami Polski byli: prof. dr Adam Skąpski z Akademii Górniczej w Krakowie i inż. J. Pfanhauser z Chemicznego Instytutu Badawczego i Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa w Warszawie.

Podział rzeczowy uwzględnił trzy grupy referatów:

I. Badania i próby.

II. Materiały odporne na korozję.

III. Zastosowanie przemysłowe.

Najliczniej obsadzona była grupa pierwsza (36 referatów).

Grupa I omawiała następujące zagadnienia:

a) czy można przewidzieć odporność metali i ich stopów na korozję?

b) powierzchnia materiału, a jej odporność korozyjna i pasywność. Badania błon ochronnych, warunki konieczne dla ich powstawania;

c) mechanizm korozji międzykrystalicznej i wpływ ciśnień;

d) udział korozji chemicznej i elektrochemicznej w procesach atakowania metali;

e) teorie oczyszczania metali.

Grupa II zajmowała się materiałami konstrukcyjnymi, oraz zagadnieniem techniki spawania i łączenia metali z punktu widzenia odporności korozyjnej.

Grupa III przedłożyła:

a) sposoby ochrony metali lekkich i ich stopów przed korozją;

b) warunki stosowania powłok ochronnych;

c) działanie korozyjne wód.

Prace referowane w grupie pierwszej wykazały wyraźną tendencję do badań w warunkach zbliżonych do naturalnych. Kierunek badań korozyjnych w warunkach przyspieszonych ma mniej zwolenników. Wprawdzie prace Pruvot i Pourbaix prowadzą do ciekawych rezultatów teoretycznych, jeśli np. chodzi o badania termodynamiczne zjawisk korozyjnych przez pomiary potencjałów rozpuszczalności i pH, lub stosowania praw kinetyki chemicznej i termodynamiki dla różnorodnych odmian korozji aluminium. Jednak bardziej przekonywujące były np. wywoły Laque i Fräsera (U. S. A.), którzy podkreślali konieczność prowadzenia prób korozyjnych, przy stosowaniu warunków fabrycznych, napowietrzania roztworów i używania ich (galwanizacja) w warunkach zbliżonych do naturalnych. Pewnego rodzaju uprzedzenie, jakie się wyraża dla badań laboratoryjnych, wynika często z powodu zbytnej arbitralności lub optymizmu analityków. Istnieją duże trudności w zastosowaniu wyników laboratoryjnych w praktyce. W zrozumieniu konieczności jaśniejszego precyzowania warunków prób laboratoryjnych, lepszego uchwycenia czynników korozyjnych w praktyce, ustalono normy dla badań korozyjnych. I tak istnieją takie normy niemieckie i francuskie, w odniesieniu do aluminium i jego stopów (Méthodes de bureau international des applications de l'aluminium). Dzieli się one zasadniczo na próby laboratoryjne (przyśpieszone)—we mgłę słonej, próbie zanurzeniowej statycznej i ruchowej—i morskie (naturalne) przez długotrwałe zanurzenia i wynurzenia, oraz działanie atmosferyczne. Probierzem stopnia korozji jest zmniejszenie własności wytrzymałościowych i wydłużenia.

Stratę ciężaru badanego materiału należy wyrazić w g/m²/dzień, zaś zmniejszenie grubości w mm/rok.

Rzecznikiem badań długotrwałych (de longue durée) był szwedzki uczony Dr Palmer. Podkreślał on znaczenie notowań nie tylko absolutnej ilości opadów atmosferycznych, ale również ich rodzajów (śnieg, rosa, deszcz).

Tematem ciekawych komunikatów prof. Chaudron była odporność na korozję metali i ich stopów w zależności od postaci i rodzaju powierzchni. Śledzenie stanu chemicznego powierzchni podczas korozji pozwala w pewnym stopniu przewidzieć rozwój tej korozji dla stali miękkich przez czynniki naturalne.

Jednym z nader aktualnych zagadnień była międzykrystaliczna korozja metaliczna. Temat ten był przeze mnie obszerniej omówiony poprzednio¹⁾.

Druga grupa referatów (materiały odporne na korozję) stała wyraźnie pod znakiem metali lekkich i ich stopów.

Duże znaczenie miały tu próby lutowania na dmuchawce, w łuku itd. Miejsca złączeń są szczególnie narażone na korozję elektrochemiczną lub chemiczną. Dlatego też wg Doussin, stopy lekkie dla lotnictwa, jak duraluminium, Al—Mn, Al—Mg, winny bezwzględnie podlegać również próbom odporności korozyjnej złącz lutowanych (np. we mgłę solnej).

Badania F. Meunier i J. Michel stwierdzają

¹⁾ Przemysł Chemiczny 23, 50 (1939).

że Mg w stopie aluminiowym powyżej 4% zmniejsza w sposób wyraźny spawalność i odporność na korozję.

Jeśli chodzi o odporność na korozję metali czystych, to dominujące stanowisko zajmuje Al (np. „extra pur” o czystości 99,999%). Ze względu jednak na jego niewielką odporność mechaniczną, poszukuje się stopów Al z Mg, Si, Zn i Mn, o większej odporności mechanicznej i takiej samej odporności korozyjnej (Van Zeerleder)

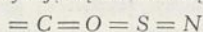
Wiele spostrzeżeń referowano również z dziedziny różnych gatunków stali. Stale miedziowe odznaczają się większą odpornością na działanie kwasu siarkowego, aniżeli stale zwykłe, są za to mało odporne na działanie wody morskiej, w której najlepiej zachowują się stale Cr—Cu. Według Herzoga stale, zawierające 3—5% Cr i Al, są 2 do 3 razy odporniejsze w wodzie morskiej i 4 do 5 razy w wodzie słodkiej od bardzo miękkich stali martenowskich. Badania Herzoga i Portevin nad działaniem azotanów na stale miękkie i extra miękkie zdają się stwierdzać współzależność między międzykrystaliczną korozją a stanem strukturalnym tworzyw. Przeprowadzili oni szereg klasycznych prób korozyjnych metodami: lewaru, pętli i Jonesa; przy czym stwierdzili, że azotany wapnia i amonu są szczególnie niebezpieczne i działają korozyjnie znacznie szybciej aniżeli azotan sodu.

Trzecia i ostatnia grupa referatów omawiała w głównej mierze sposoby ochrony metali lekkich i ich stopów przed korozją.

Magnez wolny od Cl, a zawierający 0,3% Mn, jest odporny całkowicie w normalnych warunkach atmosferycznych. W obecności wody lub wilgoci konieczna jest ochrona powłokami elektrolitycznymi. Stwierdza to również Wanner dla metali lekkich i ich stopów, używanych do budowy hydroplanów. Reklamowany sposób ochronnej powłoki stopów aluminiowych, wytworzonej przez utlenianie anodowe, wymaga pewnej ostrożności, gdyż za daleko posunięty proces wytwarza powłokę grubo krystaliczną, zbyt porowatą i posuniętą zbyt głęboko—co może już nosić charakter szkodliwy dla samej konstrukcji.

W odniesieniu do materiałów żelaznych J. C. Hudson podkreśla znaczenie zasadnicze właściwego przygotowania powierzchni przed powlekaniami farbą itp. Zaleca oczyszczanie powierzchni kwasem siarkowym na gorąco, po czym fosfatazację w kwasie fosforowym w 85°C z ewentualnym dodatkami inhibitorów. Jeżeli chodzi o fosfatazację przyspieszoną (z dodatkami właściwych przyspieszaczy), to uzyskuje się warstewkę powłoki grubości zaledwie 5 μ , co w porównaniu z fosfatazacją normalną (parkeryzacja), mającą grubość 20 μ —40 μ , nie daje właściwego zabezpieczenia i wymaga dodatkowych czynności.

O metodyce dekapowania powierzchni metalicznych referowali G. Batta i E. Leclerc. Nadmienając o inhibitorach nieorganicznych i organicznych, podkreślali właściwości tych pierwszych (selektywność, zmienność w zależności od stopnia kwasowości ośrodka). Inhibitory organiczne charakteryzują się obecnością w cząsteczce grup:



Są to związki aldehydowe, azotowe, pochodne smoły węglowej i koloidy.

Związki o większym ciężarze molekularnym, lub dłuższym łańcuchu, są z reguły lepszymi inhibitorami.

Tak więc zdolność zabezpieczająca przed atakowaniem podanych niżej związków o tym samym stężeniu (0,25%) będzie wzrastać, jak następuje:

metylamina20%
etylamina26%
propilamina34%
pirydyna55%
chinolina97%

Nowym środkiem ochronnym, mało jeszcze wypróbowanym, jest kauczuk chlorowany („Pechiney”), o którego użyciu, jako ochrony przeciw korozji chlorowej i podchlorynowej referował M. Moundlic.

M. A. Vila przedłożył obfity materiał z ramienia O. N. R. I. (Office National des Recherches et Inventions w Bellevue) w odniesieniu do powłok ochronnych przeciwkorozyjnych. Laboratoria O. N. R. I. badają sztuczne zużycie powłok metodami przyspieszonymi na specjalnie skonstruowanej aparaturze w kilku typach, gdzie próbki poddawane są działaniu wody morskiej, gazów siarkowych, siarkowodorowych w temperaturach od -10 do +80°C. Szczególną uwagę zwraca się na przygotowanie powierzchni przed pokryciem powłoką ochronną. W związku ze współpracą z Instytutem dla żelaza i stali w Birmingham, wykonano specjalne próby przygotowania siedmiu rodzajów powierzchni metalicznych:

- 1) metal z naturalną warstwą ochronną (zendrą),
- 2) metal trawiony rdzą przez 3 miesiące, po czym szcztokowany,
- 3) tenże metal dekapowany kwasem siarkowym z inhibitorem,
- 4) metal surowy walcowany, dekapowany kwasem siarkowym,
- 5) tenże metal po dekapowaniu kwasem siarkowym sfatyzowany,
- 6) metal przekuty,
- 7) metal piaskowany.

Działanie korozyjne wód gruntowych, sposoby zapobiegania—odkwaszające—były tematem komunikatów:

R. Piogera, L. H. Louwe Koijmansa i U. R. Evansa. Ten ostatni wychodzi ze słusznego założenia, że agresywność roztworów wodnych zależna jest od rozpuszczalności produktów reakcji na anodzie i katodzie. O ile obydwie są rozpuszczalne—działanie korozyjne może mieć miejsce; o ile jeden z nich jest nierozpuszczalny lub słabo rozpuszczalny—działanie korozyjne ustępuje.

Jako końcowy punkt programu zjazdu—było przewidziane zwiedzenie niektórych stacji korozyjnych w północnej Francji. Z istniejących siedmiu takich punktów przewidziane programem zwiedzenie stacji, znajdujących się na północy Francji, a więc: w porcie Boulogne na powietrzu i zanurzeniową morską, stacji korozyjnej słodkowodnej w prastarej stolicy Flandrii—Cassel nad rzeką Merville, w końcu—zwiedzenie stacji atmosferycznej przemysłowej w Lille w Instytucie Chemii Stosowanej. Nie zwiedzono stacji w Monaco (wodna i atmosferyczna morska), Rueyres sur la Truyère (atmosferyczna kontynentalna i górskosłodkowodna), La Girotte en Savoie (atmosferyczna górska) i Dole (wodna-wapienna).

W zakończeniu niniejszego sprawozdania chciałbym stwierdzić, że staje się widoczne wśród korozjonistów, ograniczanie badań do pewnych prób typowych, o ile możliwości zbliżonych do warunków naturalnych. Doceniając wagę badań laboratoryjnych, należy je często rozumieć jako pewien wstępny etap do właściwych badań na skalę dużą—w terenie.

Inż. Jerzy Pfauhauser



LIGNOZA SPÓŁKA AKCYJNA KATOWICE

OGŁASZA

KONKURS NA PRACĘ CHEMICZNĄ

nad przemianą węglowodorów alifatycznych, w szczególności metanu na węglowodory nienasycone typu etylenu lub acetyleny oraz dalszą przemianę ich na związki aromatyczne.

Do konkursu dopuszczone będą także prace nie obejmujące całości zagadnienia, lecz dotyczące jego części t. j. przemian chemicznych zdążających we wskazanym kierunku.

Nadesłane prace ocenione będą przez Sąd Konkursowy w składzie:

Inż. Leopold Szefer,

Gener. Dyr. Lignozy S. A. jako przewodniczący

Prof. Dr Karol Dziewoński

Prof. Dr Leon Marchlewski

Prof. Stanisław Pilat

Prof. Kazimierz Smoleński

Inż. Janusz Barcikowski,

Starszy Dyrektor Lignozy S. A.

Dr Jerzy Pochwalski,

Główny Chemik Lignozy S. A.

Lignoz S. A. przeznaczą na nagrody kwotę zł 8.000.— pozostawiając do uznania Sądowi Konkursowemu, w zależności od poziomu nadesłanych prac, stopień wykorzystania tej kwoty oraz ilość i wysokość nagród.

Do konkursu przedstawione być mogą tylko prace dotychczas nieogłoszone.

Prace nagrodzone i prawo ich użytkowania, są własnością Lignozy S. A. która zastrzega sobie także prawo zakupienia każdej nienagrodzonej pracy za kwotę zł 1.000.—

Prace muszą być przedłożone w 5 egzemplarzach i skierowane pod adresem Przewodniczącego Sądu Konkursowego, Generalnego Dyrektora inż. Leopolda Szefera, Lignoz S. A. Katowice, ul. Dworcowa 13, do dnia 1 kwietnia 1940 r. do godziny 12-ej. Biorący udział w konkursie muszą być obywatelami polskimi.