

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 23

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

TREŚĆ:

TADEUSZ JERZY KALIŃSKI i WANDA DMOWSKA. Nowa metoda oznaczania koksu i ciał lot- nych w paliwach stałych	161
M. SAĞAJŁO i Z. OTWINOWSKI. Wpływ man- ganu zawartego w kredzie na proces starze- nia się gumy	166
J. MARCHLEWSKA. Lepkość ciał wysokoczą- steczkowych, szczególnie celulozy	175
ANTONI KLUKOWSKI. Plastometryczna metoda badania węgla	178
Inż. G. OPENHEIM. O wulkanizacji kauczuku.	181
Ze Sprawozdań Polskiej Akademii Umiejętności	190
Wiadomości bieżące	192

SOMMAIRE:

TADEUSZ JERZY KALIŃSKI et WANDA DMOWSKA Une nouvelle méthode de dosage du coke et des parties volatiles des combustibles solides.	161
M. SAĞAJŁO et Z. OTWINOWSKI. L'influen- ce du manganèse contenu dans la craie sur le vieillissement du caoutchouc.	166
J. MARCHLEWSKA. Sur la viscosité des com- posés à molécule très grande et en particu- lier celle de la cellulose.	175
ANTONI KLUKOWSKI. La méthode plastométri- que d'étude des houilles	178
Inż. G. OPENHEIM, Sur la vulcanisation du ca- outchouc	181
Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres	190
Nouvelles du jour	192

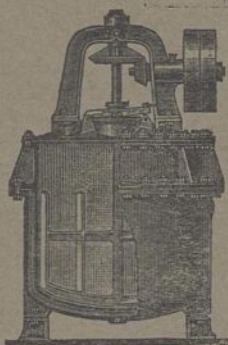
PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(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. 149581



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.

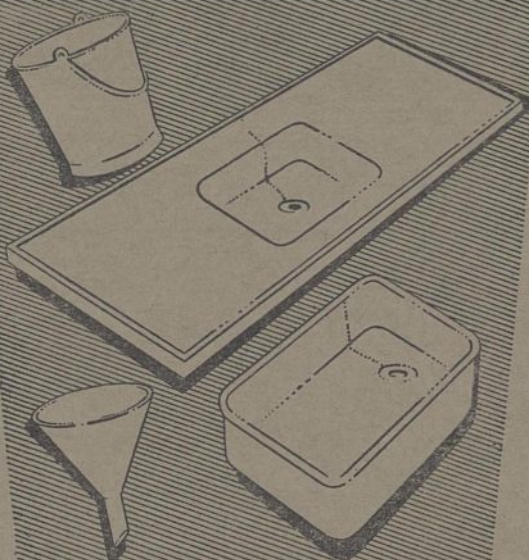
GEBLER-WERKE AKT.-GES. RADEBEUL-DRESDEN

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

ŻÓŁTKO

płynne, konserwowane, do celów techn. oraz ew. suszone w łuskach, skorupki z jaj
surowe lub sproszkowane, sprzedam w partiach. Dostawa z początkiem maja b. r.
Zgłoszenia pod „WK 323” składać do Administracji pisma.

NACZYNIA



Z NIERDZEWNEJ KWASOOD-
PORNEJ STALI, NIEZASTĄPIONE
W KAŻDYM PRZEDSIĘBIORSTWIE.

TOW. **ALFA-LAYAL** S.Z.O.O.
WARSZAWA - TAMKA 3.

Nowa metoda oznaczania koksu i ciał lotnych w paliwach stałych

Une nouvelle méthode de dosage du coke et des parties volatiles dans les combustibles solides.

TADEUSZ JERZY KALIŃSKI i WANDA DMOWSKA
Chemiczny Instytut Badawczy, Dział Analityczny.

Komunikat 110.

Nadeszło 4 maja 1939.

Sprawa znalezienia odpowiedniej metody oznaczania koksu i ciał lotnych w skali laboratoryjnej stanowiła jeden z najczęściej opracowywanych problemów w dziedzinie analizy węgla. Nie ma w tym nic dziwnego, jeśli się zważy, że gazownictwo i koksownictwo tworzą potężne i ważne gałęzie przemysłu opartego o tak cenny surowiec, jakim jest węgiel. Na przestrzeni kilkudziesięciu lat w różnych krajach cały szereg autorów¹⁾ tworzył własnego pomysłu metody oznaczania koksu, bądź modyfikował już istniejące. Wspólną cechą tych usiłowań było dążenie do opracowania takiej metody która by z możliwie dużym przybliżeniem pozwalała na określenie w pracowni, jaką wydajność koksu z badanego węgla osiągnie się w skali przemysłowej. Cel niewątpliwie godny tak licznych wysiłków. Jednak, jak to wiemy, zamierzenia te nie osiągnęły wytkniętego celu i osiągnąć go nie mogły.

Pomijając już z całkiem zrozumiałych względów zasadnicze różnice, jakie istnieją pomiędzy pracą i biegiem procesów w małym tygielku, a w wielkiej retorcie czy komorze pieca koksowniczego, to porównując jedynie wyniki osiągnięte tylko w skali przemysłowej, nawet w tej samej koksowni czy gazowni, przy pracy z tym samym piecem i materiałem, otrzymuje się różne wydajności koksu. Przy różnych zaś systemach pieców, oczywiście zróżnicowanie wydajności jeszcze bardziej wzrasta. Trudno jest więc w tych warunkach wymagać, by jakkolwiek metoda laboratoryjna mogła dawać liczby zbliżone do osiągniętych w skali fabrycznej. Wydaje się, że bardziej celowe i osiągalne byłoby dążenie do opracowania metody, która by dawała odpo-

wiedź, ile maksymalnie da się uzyskać koksu z badanego węgla w warunkach najbardziej sprzyjających. W tym wypadku liczby otrzymane w pracowni byłyby próbierem osiągnięć przemysłowych. W tym ujęciu istnieje pewna analogia do pomiarów kalorymetrycznych.

Przy spalaniu węgla w bombie kalorymetrycznej dążymy do zmierzenia całkowitej ilości ciepła, jaką dany węgiel może przy pełnym spalaniu wydzielić. Osiągnięte wyniki stanowią tu z jednej strony ocenę wartości badanego węgla, z drugiej zaś — pozwalają na określenie sprawności palenisk przemysłowych.

Większość znanych „tygielkowych” metod oznaczania koksu nie uwzględnia w dostatecznej mierze podstawowego warunku suchej destylacji tj. prażenia bez dostępu powietrza, nie bierze pod uwagę specyficznych własności danego zagłębia i nie dąży do stwarzania sprzyjających warunków dla procesów towarzyszących tworzeniu się koksu.

Dla ilustracji pozwolimy sobie rozpatrzyć jedną z częściej stosowanych metod koksowania, znaną pod nazwą „amerykańskiej”²⁾. Zaletę jej stanowi prostota i szybkość wykonywania oznaczeń. Próbkę odpowiednio zmielonego węgla w ilości 1 g w tyglu platynowym (ważącym 20—30 g) zamkniętym dopasowaną pokrywką i umieszczonym na trójkącie tak by odległość dna, od wylotu zwykłego palnika wynosiła 6 — 8 cm, prażymy przez 7 minut pełnym płomieniem, wysokości 20 cm, osłoniętym przed przewiewami.

Tablica 1 podaje wyniki koksowania

¹⁾ Hinrichsen-Taczak, *Chemie der Kohle*, 1916, str. 329ff.

²⁾ Stanton i Fieldner, *Amer. Chem. Soc.* 21, 1116 (1899)

TABLICA 1.
Procentowa zawartość koksu surowego

L. p.	Węgiel z kopalni	Czas koksowania w minutach													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
		w p r o c e n t a c h													
1	Ks. Maria	56,0	55,0	54,4	54,5	53,9	53,9	53,8	53,4	53,4	53,3	53,2	51,8	51,0	50,3
2	Czeladź	58,9	58,2	58,1	57,8	57,4	57,2	57,2	56,9	56,8	56,1	55,6	54,6	53,4	52,7
3	Walenty-Wawel	65,2	65,4	64,9	64,6	64,4	64,3	64,0	64,0	63,7	63,6	62,7	62,2	61,5	60,5
4	Król	58,9	58,6	58,4	58,2	58,0	57,9	57,4	57,0	57,1	57,1	56,6	55,8	55,3	53,8
5	Mysłowice	60,8	60,4	60,2	59,8	59,5	59,6	59,4	59,0	58,8	58,8	58,2	57,5	57,0	55,5

metodą amerykańską ze zmiennym jedynie czasem koksowania.

Cienkie i dobrze przewodzące ciepło ścianki tygielka oraz od pierwszej chwili ostry płomień, dają w efekcie błyskawiczne tempo koksowania. Już w 5 sekund od rozpoczęcia ogrzewania następuje gwałtowne wydzielanie się ciał lotnych, które płoną silnie kopącym płomieniem. Po upływie dalszych 50 sekund ciała lotne przestają się wydzielać—koksowanie, a przynajmniej główna jego faza jest skończona. Przez pozostałe 6 minut i 5 sekund ucieka znikoma reszta ciał lotnych, a zachodzi głównie już powolne spalanie się utworzonego koksu na skutek dopływu powietrza, przed czym nie jest w możności zabezpieczyć nawet dobrze dopasowana pokrywka.

Tak szybkie koksowanie uniemożliwia prawidłowy przebieg procesów zachodzących przy tworzeniu się koksu. Czy w tych warunkach można mówić np. o okresie plastyczności³⁾, tak ważnym etapie w zjawisku przetwarzania się węgla w koks?

Fakt powyższy oraz powolne spalanie się koksu prowadzą w konsekwencji do zmniejszania się wydajności koksu przy równoczesnym wzroście ciał lotnych. Z punktu widzenia przemysłu węglowego polskiego stanowi to bardzo ujemną stronę tej metody. Jak wiadomo, węgle zagłębi polskich z dość nielicznymi wyjątkami, charakteryzuje stosunkowo duża zawartość ciał lotnych, co wskazuje na ich młody wiek geologiczny. Nie ma więc absolutnie potrzeby sztucznego zwiększania zawartości ciał lotnych, przez stosowanie nieodpowiednich metod. Ten wzgląd powinien stanowić poważne kryterium przy ocenie metody przydatnej dla węgla polskich.

Wydatny krok naprzód w kierunku opracowania odpowiedniejszego sposobu oznaczania koksu i ciał lotnych stanowi metoda Dolińskiego⁴⁾. Dążono w niej do ujednostajnienia warunków cieplnych (o ile to jest możliwe, ze względu na wahania

ciśnienia gazu w rurociągu). W tym celu tygielk koksowniczy umieszczono w piecyku szamotowym. W dolnej części piecyka o 2 cm od dna tygielka wprowadzony jest wylot cicho płonącego palnika mekerowskiego. Najważniejszą jednak zmianę w stosunku do metody amerykańskiej stanowi tu kwarcowy tygielk zamiast platynowego. Grubsza ścianka tygielka i znacznie gorzej przewodzący ciepło materiał zwolniły tempo przebiegu koksowania, co w konsekwencji wpłynęło dodatnio na wyniki. Jak wykazały doświadczenia porównawcze przeprowadzone równoległe metodą amerykańską i Dolińskiego przez J. Pfanhausera⁵⁾, ta ostatnia metoda daje wyniki niższe na zawartość ciał lotnych, a mianowicie dla węgla koksujących średnio o 1,57%, dla niekoksujących — średnio o 0,95%. Prawdopodobnie ta nierówność osiągnąć dla węgla koksujących i niekoksujących powstaje skutkiem niepełnego zabezpieczenia w metodzie Dolińskiego przed dopływem powietrza: koks trudniej się spala a tym bardziej w naczyniu kwarcowym, stąd efekt 1,57%, natomiast produkt nie stanowiący koksu łatwiej podlega spalaniu i daje efekt tylko 0,95%.

Dla sprawdzenia, czy wyniki dodatnie osiągnięte w metodzie Dolińskiego stanowią kres, czy też istnieje możliwość dalszego ich zwiększenia przy oparciu się na wyrażonych na początku niniejszej pracy uwagach, przeprowadzono w różnych warunkach szeregi doświadczeń. Już na wstępie otrzymano dość zachęcające wyniki, które w dalszym toku eksperymentów doprowadziły do opracowania nowej metody oznaczania koksu i ciał lotnych w paliwach stałych.

Ryciny 1 i 2 przedstawiają aparaturę skonstruowaną i używaną do koksowania. Składa się ona z dwóch części—z mufelki i retortki tygielkowej.

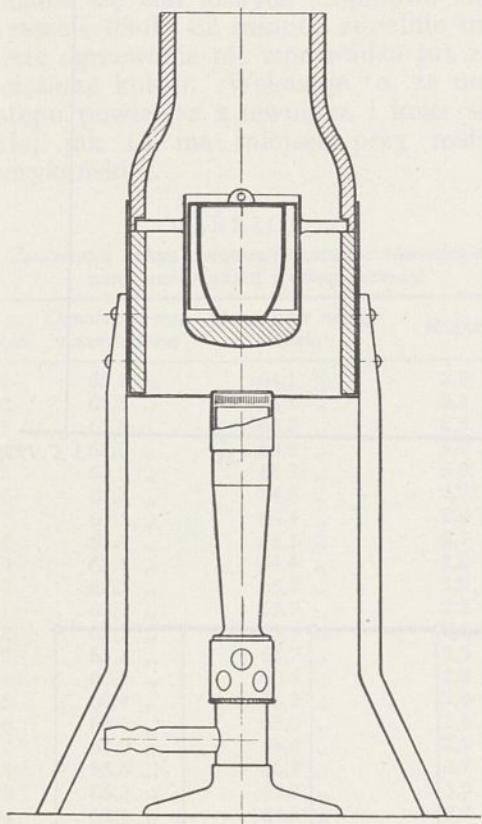
Mufelka (rycina 1) wykonana jest z niezbyt trudnotopliwej szamoty, odpornej jednak na szybkie zmiany temperatury, co decyduje o długości jej „życia”. Składa się ona z dwóch części. Dolną część stanowi

³⁾ B. Roga, Przemysł chem. 15, 305, 375 (1931).

⁴⁾ J. Doliński i E. Drozdowski, Gaz i Woda 13, 73 (1933)

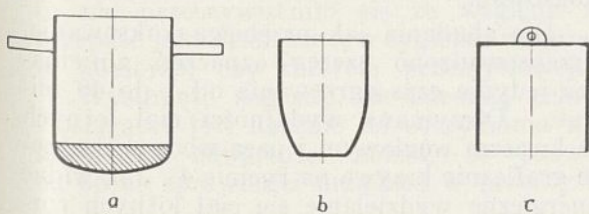
⁵⁾ J. Pfanhauser i C. Fijałkowski, Przemysł chem. 17, 271 (1933).

cylinder wysokości 70 mm o średnicy wewnętrznej 80 mm i zewnętrznej 92 mm, opancerzony blachą żelazną. Do boków opancerzenia przymocowane są trzy nogi, dają-



Rycina 1.

ce pewną równowagę oraz niezmienną odległość od palnika. W środku blaszanym dna mufelki jest otwór poprzez który przenika do mufelki na głębokość 2 mm głowica palnika mekerowskiego o średnicy wylotu 20 mm. Dla umożliwienia dopływu powietrza do wnętrza mufelki, znajduje się w dnie 6 otworków o średnicy 5 mm. Górna część mufelki łączy się z dolną luźno na felc. Dla równomiernego nagrzewania się całości retortki tygielkowej górna część mufelki zwęża się u wylotu do średnicy — zewnętrznej 67 mm, wewnętrznej 55 mm. Wysokość części górnej wynosi 87 mm. Ciepła dostarcza cicho płonący palnik mekerowski o temperaturze płomienia 1020°C.



Rycina 2.

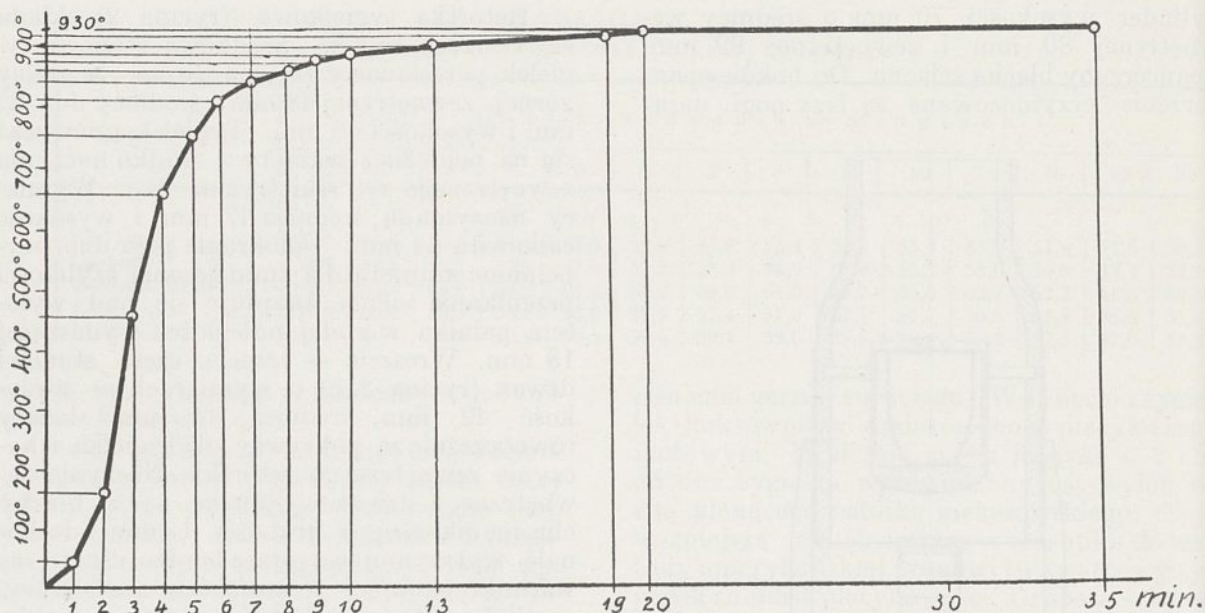
Retortka tygielkowa (rycina 2) składa się z trzech części. Środkową stanowi tygielk porcelanowy (rycina 2b) o średnicy górnej zewnętrznej 48 mm, średnicy dna 22 mm i wysokości 46 mm. Tygielk umieszcza się na podłożu z szamoty w środku naczynia zewnętrznego retortki (rycina 2a). Wymiary naczynia są: średnica 47 mm i wysokość całkowita 64 mm. Półokrągłe jego dno, wypełnione szamotą dla zmniejszenia szybkości przenikania ciepła, znajduje się nad wylotem palnika w stałej odległości, wynoszącej 18 mm. Wreszcie — trzecią część stanowi dzwon (rycina 2 c) o wymiarach — wysokość 42 mm, średnica 44 mm, służący równocześnie za pokrywkę dla tygielka i naczynia zewnętrznego retortki. Naczynie zewnętrzne i dzwon wykonane są z blachy chromoniklowej o grubości 1 mm, doskonale wytrzymałej przez bardzo długi czas warunki panujące w mufelce w czasie pracy.

Ciała lotne wydestylowujące z węgla, muszą przebyć długą drogę, by wydostać się z retortki, unoszą się one w górę tygla porcelanowego, następnie w dół między ściankami dzwonu i tygla, wreszcie w górę wąską szczeliną między ściankami dzwonu i naczynia zewnętrznego. Cała ta wędrówka gazów pomyślana jest w celu zabezpieczenia przed dopływem powietrza. Gdyby jednak powietrze dopływało, to na tak długiej drodze tlen zużyje się przede wszystkim na spalenie nalotu koksowego na ściankach naczyń.

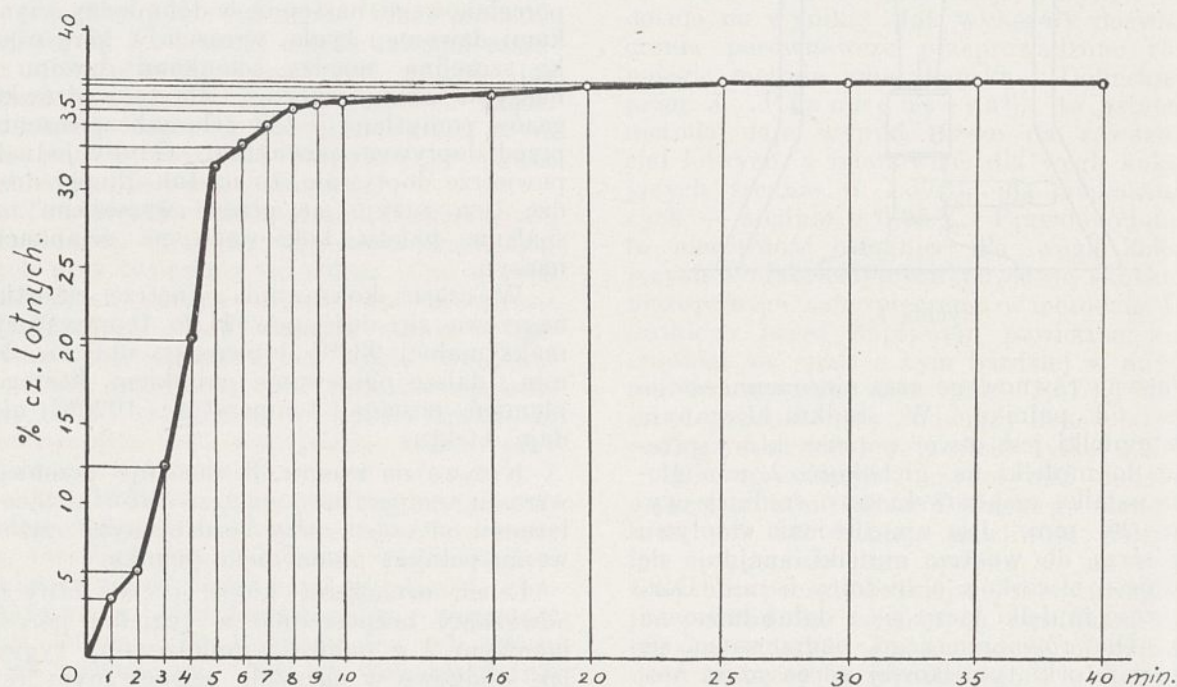
W czasie koksowania wewnątrz retortki nagrzewa się dość powoli do temperatury maksymalnej 930°C dopiero po upływie 20 min., dalsze ogrzewanie palnikiem, którego płomień posiada temperaturę 1020°C nie daje efektu.

Krzywa na rycinie 3 ilustruje przebieg wzrostu temperatury wewnątrz retortki w zależności od czasu, przy bezustannym ogrzewaniu pełnym płomieniem palnika.

Celem oznaczenia koks i ciał lotnych odważamy bezpośrednio w tygielku porcelanowym 2 g paliwa i umieszczamy tygielk środkowo w naczyniu zewnętrznym retortki, po czym zamykamy retortkę dzwonem, aż oprze się na tygielku i zawieszamy ją w mufelce, przykrywając równocześnie mufelkę górną jej częścią. Z naciśnięciem sekundomierza zapalamy palnik i bezwzględnie nastawiamy odpowiednio dopływ powietrza do palnika. Koksowanie trwa 25 minut. Zdejmujemy górną część mufelki i dla szybszego ostygnięcia przenosimy retortkę szczypcami na zewnątrz. Po ostygnięciu do temperatury pokojowej, ważymy surowy koks, a tygielk po opróżnieniu przepaźamy w celu spalania nalotu koks na ściankach. Koks ten tworzy się



Rycina 3.



Rycina 4.

na skutek rozkładowych procesów pirogenicznych z węglowodorów destylujących w niewielkich ilościach od 0,14% do 0,28%.

Pomimo długiego stosunkowo czasu koksovania wykonywanie oznaczeń idzie dość szybko, zwłaszcza przy dwóch retortkach tygielkowych—gdy jedna podlega prażeniu w mufelce, drugą studzimy i przygotowujemy do następnego koksovania. W ten sposób mufelka pracuje bezustannie naprze-

mian to z jedną to z drugą retortką, i można swobodnie w ciągu 7 godz wykonać 14 koksozań.

Dla zbadania jak przebiega koksovanie, przeprowadzono szereg oznaczeń zmieniając jedynie czas ogrzewania od 1 do 40 minut. Otrzymane wydajności ciał lotnych (z kwasem węglowym i parą wodną) ilustruje graficznie krzywa na rycinie 4. Jak widać energiczne wydzielanie się ciał lotnych rozpoczyna się po upływie 2 min na skutek

szybkiego wzrostu w tym czasie temperatury retortki (krzywa na rycinie 3) i trwa do upłynięcia 5-tej minuty, a więc blisko trzy minuty. Poczynając od 6-tej minuty wydzielanie się ciał lotnych stopniowo słabnie i wreszcie około 22 minuty zupełnie ustaje. Dalsze ogrzewanie nie wprowadza już zmian w ciężarze koksu. Wskazuje to, że nie ma dostępu powietrza z zewnątrz i koks się nie spala, jak to ma miejsce przy metodzie amerykańskiej.

TABLICA 2.

Zawartości koksu surowego oznaczone równoległe: met. amerykańską i nową metodą.

L. p. próbki	Oznaczono met. amerykańską	Oznaczono nową metodą	Różnice
1	61,2 %	64,1 %	2,9 %
2	62,0 „	65,1 „	3,1 „
3	63,3 „	65,8 „	2,5 „
4	62,0 „	65,2 „	3,2 „
5	63,3 „	66,3 „	3,0 „
6	62,1 „	64,8 „	2,7 „
7	61,5 „	64,4 „	2,9 „
8	62,4 „	65,1 „	2,7 „
9	62,1 „	64,4 „	2,2 „
10	62,3 „	65,3 „	3,0 „
11	63,3 „	65,7 „	2,4 „
12	62,7 „	65,3 „	2,6 „
13	63,1 „	65,7 „	2,6 „
14	63,7 „	66,5 „	2,8 „
15	60,4 „	63,2 „	2,8 „
16	63,1 „	65,9 „	2,8 „
17	61,9 „	64,4 „	2,5 „
18	63,6 „	66,3 „	2,7 „
19	66,3 „	69,3 „	3,0 „
20	62,1 „	64,8 „	2,7 „

W tablicy 2 podane są szeregi procentowych zawartości koksu surowego, otrzymanego z różnych sortymentów węglowych z kopalni Walenty-Wawel oznaczonych dla porównania metodą amerykańską i wyżej opisaną. Jak widać metoda amerykańska daje niższe zawartości koksu od 2,4% do 3,2 % średnio o 2,8%. Przeprowadzone liczne oznaczenia z węglami innych kopalń dają wyniki potwierdzające: zawartości koksu oznaczone metodą amerykańską są stale niższe średnio o 2,8%.

Streszczenie

Dotychczasowe sposoby oznaczania koksu i ciał lotnych dążyły do stwierdzenia ile koksu i gazu można będzie otrzymać z badanego węgla w skali fabrycznej. Założenie to nie urzeczywistniło się ze względu na przepaść jaka dzieli pracę w tygielku od pracy w komorze, czy retorcie przemysłowej.

Wysunięto sugestię, że bardziej celowe i osiągalne jest dążenie do otrzymania maksymalnej zawartości koksu, co pozwoli na ocenę sprawności urządzeń w przemyśle.

Wychodząc z tego założenia opracowano nową metodę oznaczania koksu i ciał lotnych, w której położono nacisk w kierunku wyeliminowania dostępu powietrza podczas koksovania, dla uniemożliwienia sztucznego zwiększania się wydajności ciał lotnych co jest szczególnie ważne dla węgla naszych zagłębi z natury zasobnych w ciała lotne. Dążono do „rozciągnięcia” w czasie wzrostu temperatury wnętrza retortki koksoowniczej. Koksovanie jako funkcja temperatury ma przez to zwolniony nieco przebieg, co stwarza dogodniejsze warunki dla procesów towarzyszących przeistaczaniu się węgla w koks.

Dzięki tym zmianom, uzyskano zwiększenie wydajności koksu średnio o 2,8% w stosunku do metody amerykańskiej, podczas gdy metoda Dolińskiego daje również wyższe od metody amerykańskiej wyniki dla koksu w granicach od 0,95% do 1,57%.

ZUSAMMENFASSUNG

Neues Verfahren zur Bestimmung von Koks und flüchtigen Anteilen in festen Brennstoffen.

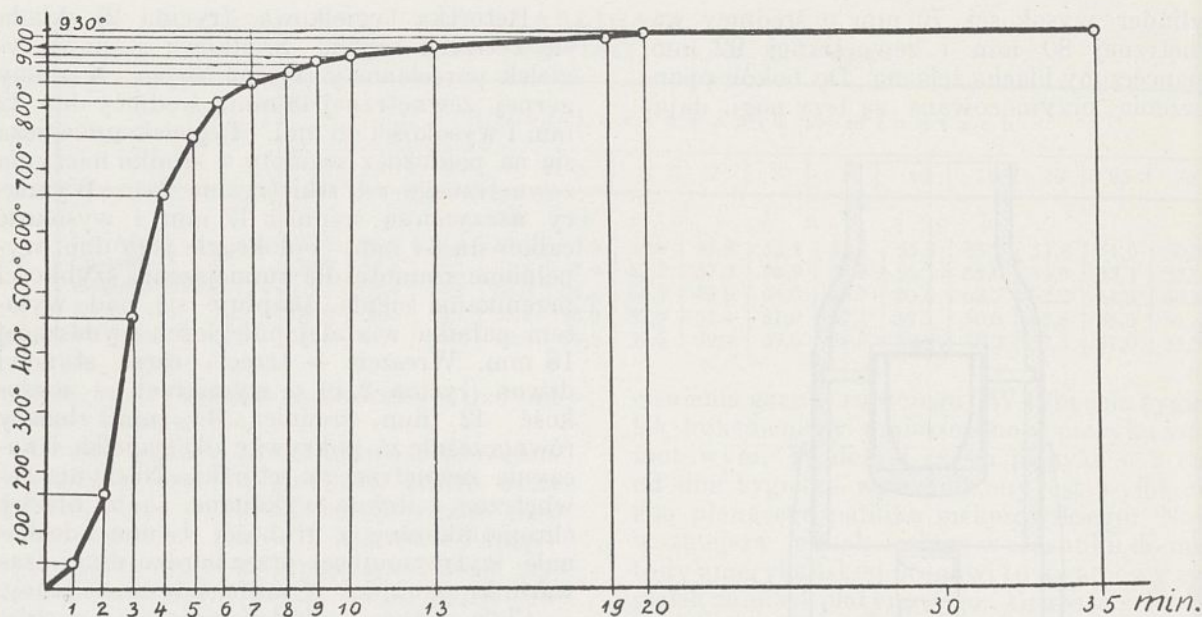
Die bisherigen Verfahren zur Bestimmung von Koks und flüchtigen Bestandteilen in Kohlen waren darauf gerichtet festzustellen, wieviel Gas aus der geprüften Kohle in einem Gaswerk zu erhalten sei, ein Ziel, das mit Rücksicht auf den unüberbrückbaren Unterschied zwischen der Vergasung im Laboratoriumstiegel und in einem Retorten- oder Schacht-Ofen des Gaswerks nicht verwirklicht werden ist.

Demgegenüber wird angeregt, sich das zweckmässigere und erreichbarere Ziel zu setzen, die mögliche Höchstaussbeute an Koks zu bestimmen, auf Grund deren eine Beurteilung des Wirkungsgrades der technischen Apparatur möglich wäre.

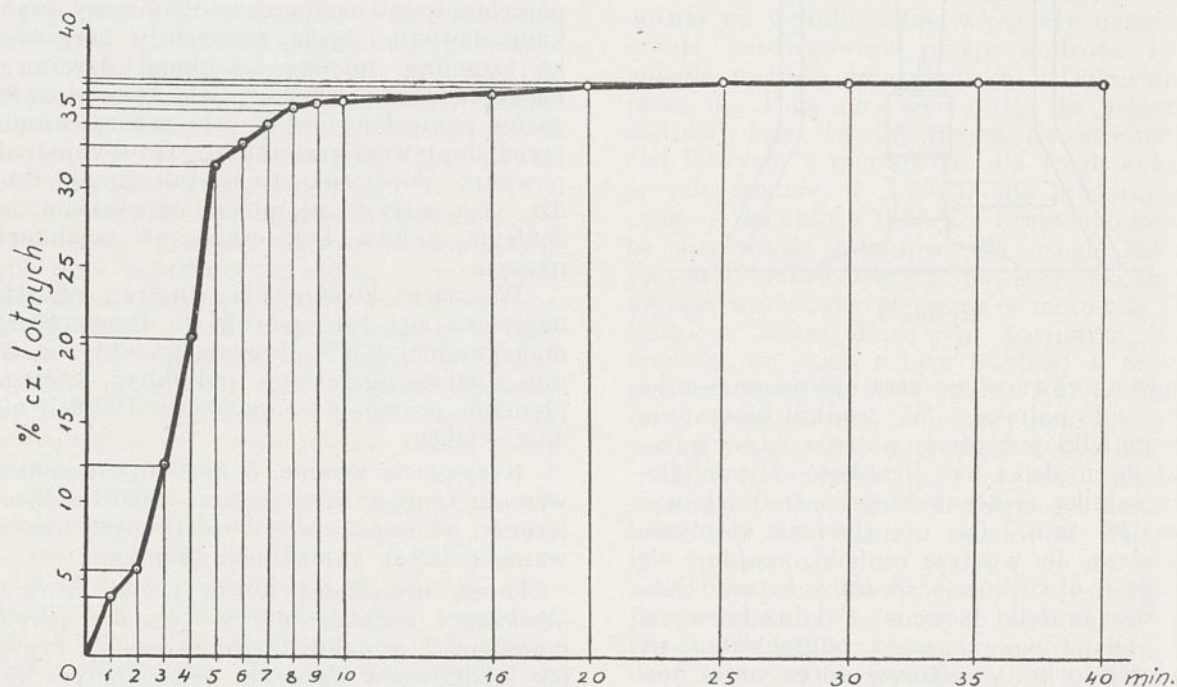
Gemäss dieser Voraussetzung wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung von Koks und flüchtigen Bestandteilen ausgearbeitet, bei welchem es sich die Verfasser angelegen sein liessen den Luftzutritt zum Verkockungsgut möglichst auszuschliessen, um eine dadurch bedingte, dem wahren Sachverhalt im Gaswerk nicht entsprechende, Vergrösserung der flüchtigen Bestandteile möglichst auszuschliessen. Dies ist besonders wichtig bei aus den polnischen Kohlenrevieren stammenden Kohlen, die von Natur aus reich an flüchtigen Bestandteilen sind.

Weitere Bemühungen waren darauf gerichtet den Temperaturanstieg im Innern der kleinen Verkockungsretorte auf eine möglichst grosse Zeitspanne zu verteilen, wodurch die Verkockung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur einen langsameren Verlauf nimmt und so den sie begleitenden Prozessen bessere Bedingungen bietet.

Durch diese Abänderungen des Verfahren wurde eine Erhöhung der Koks-aussbeuten im Mittel um 2,8% im Vergleich mit der amerikanischen Methode erreicht, wogegen das Verfahren nach Doliński nur Erhöhungen der Ausbeuten in den Grenzen von 0,95% bis 1,57% aufweist.



Rycina 3.



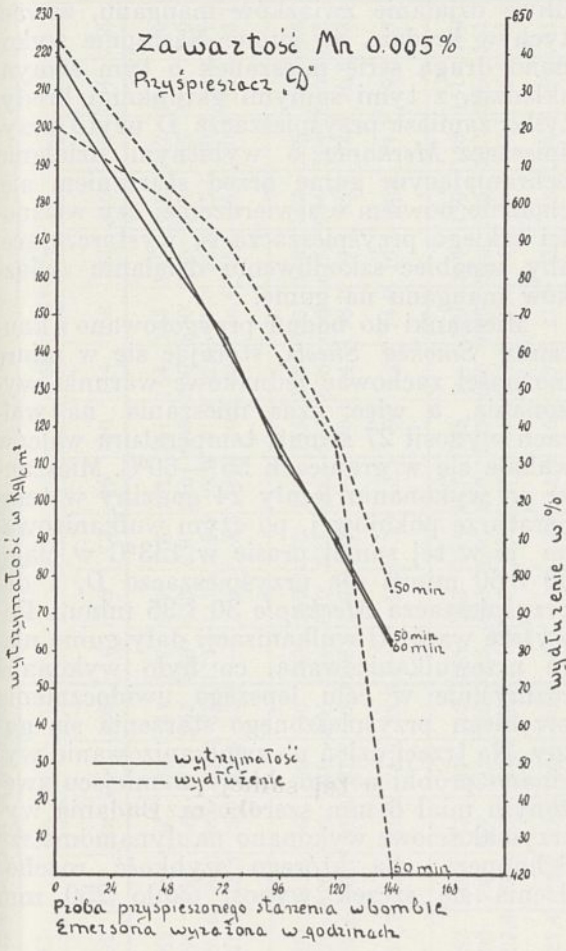
Rycina 4.

na skutek rozkładowych procesów pirogenetycznych z węglowodorów destylujących w niewielkich ilościach od 0,14% do 0,28%.

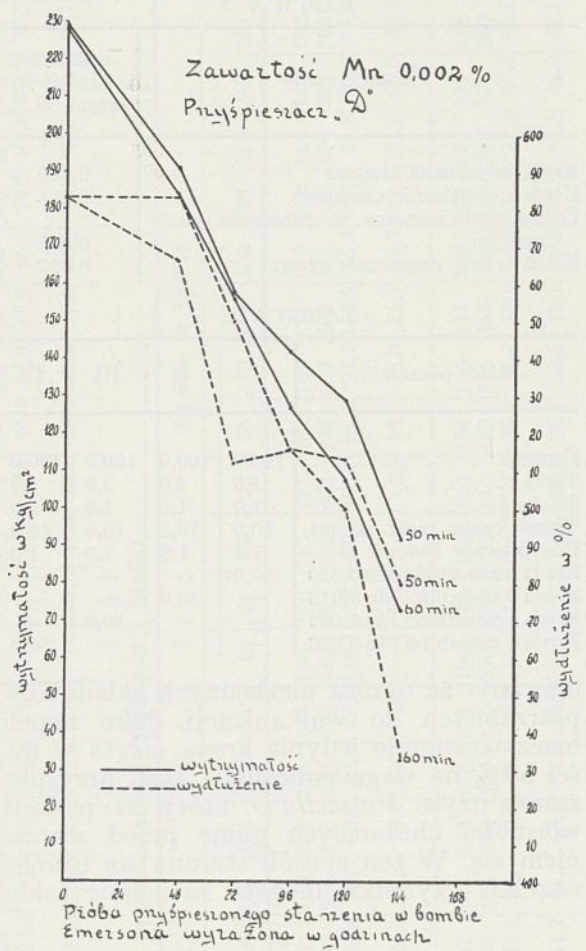
Pomimo długiego stosunkowo czasu koksovania wykonywanie oznaczeń idzie dość szybko, zwłaszcza przy dwóch retortkach tygielkowych—gdy jedna podlega prażeniu w mufelce, drugą studzimy i przygotowujemy do następnego koksovania. W ten sposób mufelka pracuje bezustannie naprze-

mian to z jedną to z drugą retortką, i można swobodnie w ciągu 7 godz wykonać 14 koksozań.

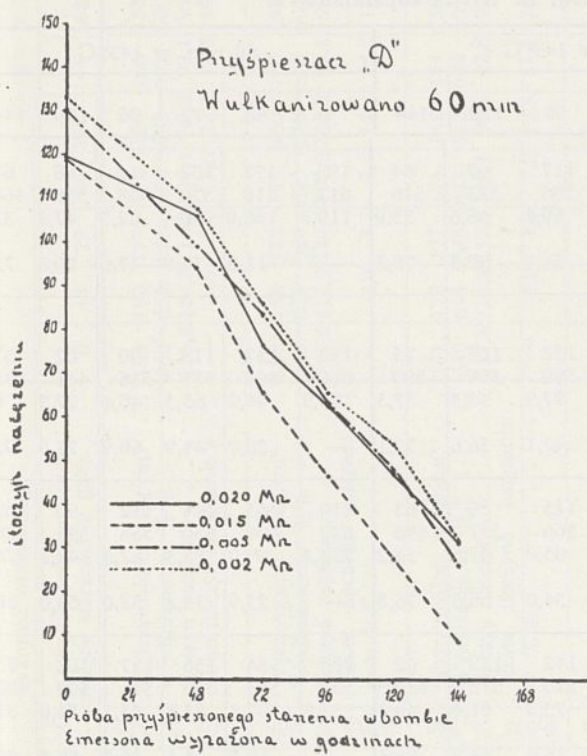
Dla zbadania jak przebiega koksovanie, przeprowadzono szereg oznaczeń zmieniając jedynie czas ogrzewania od 1 do 40 minut. Otrzymane wydajności ciał lotnych (z kwasem węglowym i parą wodną) ilustruje graficznie krzywa na rycinie 4. Jak widać energiczne wydzielanie się ciał lotnych rozpoczyna się po upływie 2 min na skutek



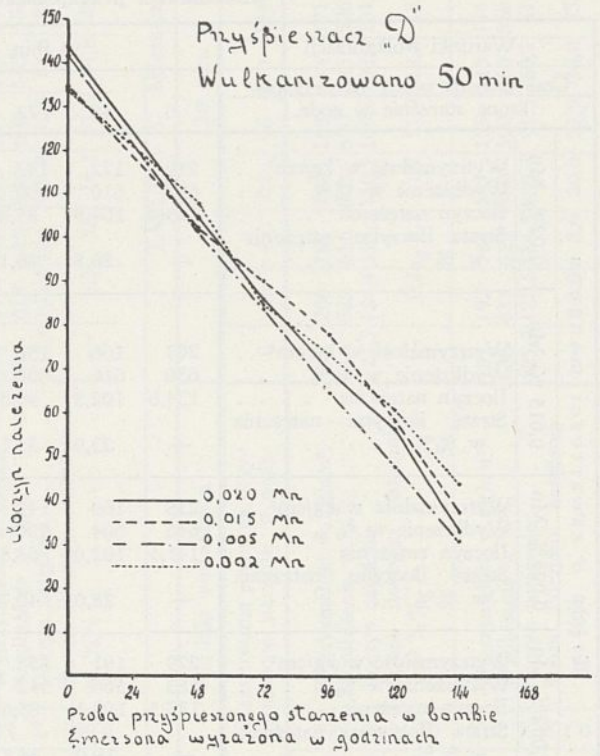
Rycina 3.



Rycina 4.



Rycina 5.



Rycina 6.

TABLICA 1

Gatunek kredy	Ilość Mn w kredzie wy- rażona w %
Kreda kopalniana krajowa	0,020
Kreda pochodzenia czeskiego	0,015
Dobra kreda używana w przemyśle gu- mowym	0,005
Kreda t. zw. chemicznie czysta	0,002

TABLICA 2

Skład mieszanki	I	II	III	IV
Kauczuk	100,0	100,0	100,0	100,0
Siarka	3,0	3,0	3,0	3,0
Stearyna	1,0	1,0	1,0	1,0
Tlenek cynku piecz. zielona	10,0	10,0	10,0	10,0
Przyspieszcz <i>Vulcavit D</i>	1,0	1,0	1,0	1,0
Kreda o zawartości Mn 0,020	50,0	—	—	—
Kreda o zawartości Mn 0,015	—	50,0	—	—
Kreda o zawartości Mn 0,005	—	—	50,0	—
Kreda o zawartości Mn 0,002	—	—	—	50,0

dobrany, że oprócz niezbędnych składników potrzebnych do wulkanizacji, jako napełniacz występuje jedynie kreda, użyta w ilości 50% na wagę kauczuku. Jako przyspieszcz użyto *Vulcavit D*, który nie posiada własności chroniących gumę przed starzeniem się. W ten sposób starano się usunąć wszelkie czynniki, mogące zaciemnić szko-

dliwe działanie związków manganu, zawartych w kredzie, na gumę. Następnie wykonano drugą serię mieszanek o tym samym składzie, z tymi samymi gatunkami kredy, tylko zamiast przyspieszcz *D* użyto przyspieszcz *Merkapto* o wybitnym działaniu ochraniającym gumę przed starzeniem się, chodziło bowiem o stwierdzenie, czy własności takiego przyspieszcz są wystarczające, aby zapobiec szkodliwemu działaniu związków manganu na gumę.

Mieszanki do badań przygotowano z kauczuku *Smoked Sheets*, starając się w miarę możliwości zachować jednakowe warunki wykonania, a więc: czas mieszania na walcach wynosił 27 minut, temperatura walców wahała się w granicach 55°—60°C. Mieszanki po wykonaniu leżały 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym wulkanizowano je w tej samej prasie w 143°C w ciągu 50 i 60 minut dla przyspieszcz *D*, a dla przyspieszcz *Merkapto* 30 i 35 minut. Powyższe warunki wulkanizacji dały gumę nieco przewulkanizowaną, co było wykonane rozmyślnie w celu lepszego uwidocznienia przebiegu przyspieszonego starzenia się gumy. Na trzeci dzień po zwulkanizowaniu wycinano próbki nożem, który w miejscu zwiększonym miał 6 mm szerokości. Badania wytrzymałościowe wykonano na dynamometrze Schoppera, dla którego szybkość rozchodzenia się szczęk wynosi około 250 mm

TABLICA 3

Mieszanki z przyspieszczem *D*. Kreda kopalniana.

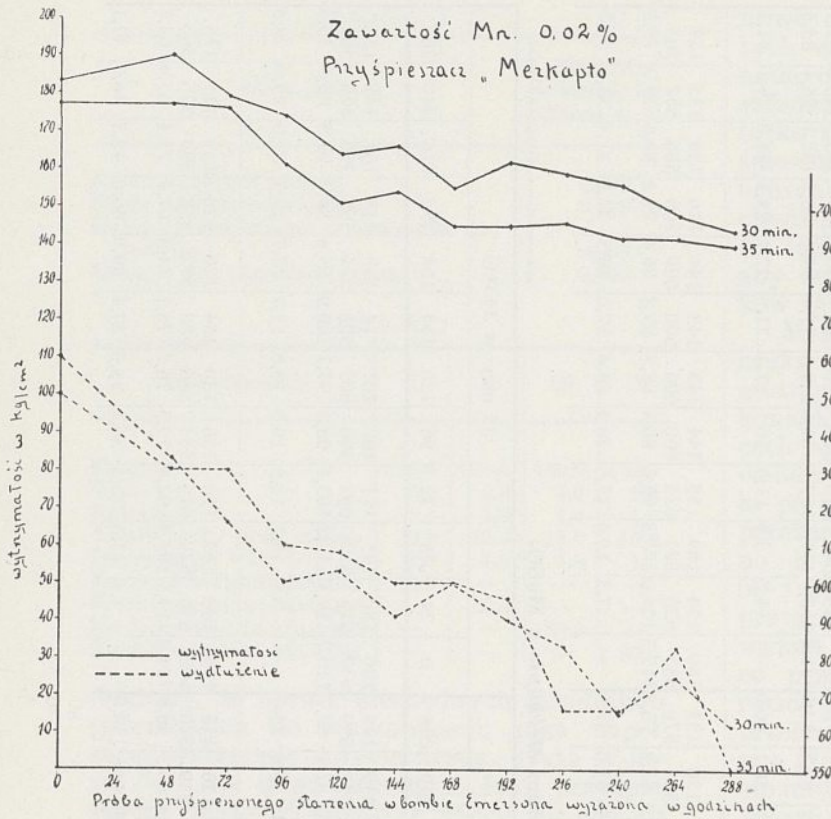
Warunki wulkanizacji		50 min. w 143° C						60 min. w 143° C						
Czas trwania próby na przyspieszone starzenie w godz.		0	48	72	96	120	144	0	48	72	96	120	144	
Kreda o zawartości manganu	0,02% Mn	Wytrzymałość w kg/cm ²	219	172	143	117	97	64	195	172	132	112	88	67
		Wydłużenie w %%	655	610	600	596	583	516	613	616	579	558	536	466
		Iloczyn natężenia	143,4	104,9	85,8	69,7	56,6	33,0	119,5	106,0	76,4	62,5	47,2	31,2
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	26,8	40,1	51,4	60,5	76,3	—	11,2	36,0	47,6	60,5	73,0
	0,015 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ²	207	166	150	132	103	75	193	157	118	90	62	37
		Wydłużenie w %%	650	616	600	590	566	500	616	600	555	516	441	233
		Iloczyn natężenia	134,6	102,3	90,0	77,9	58,3	37,5	118,9	94,2	65,5	46,4	27,3	8,6
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	23,9	33,1	42,1	56,6	72,1	—	20,7	44,9	60,9	77,0	92,7
	0,005% Mn	Wytrzymałość w kg/cm ²	219	169	142	115	89	63	210	165	144	112	90	62
		Wydłużenie w %%	646	604	590	566	537	496	620	600	580	558	535	420
		Iloczyn natężenia	141,5	102,0	83,8	65,0	47,8	31,2	130,2	99,0	83,5	62,5	48,1	26,0
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	28,0	40,7	54,0	66,3	76,5	—	23,9	35,8	52,0	63,0	80,0
0,002% Mn	Wytrzymałość w kg/cm ²	229	191	158	142	119	92	228	184	156	127	108	73	
	Wydłużenie w %%	583	566	542	516	513	480	583	583	550	516	500	433	
	Iloczyn natężenia	133,5	108,1	85,6	73,3	61,0	44,0	132,9	107,3	85,8	65,5	54,0	31,6	
	Strata iloczynu natężenia w %%	—	19,0	35,8	45,0	54,3	68,5	—	19,2	35,4	50,7	59,3	76,2	

TABLICA 4. Mieszanki z przyspieszaczem *Merkapto*. Kreda kopalniana

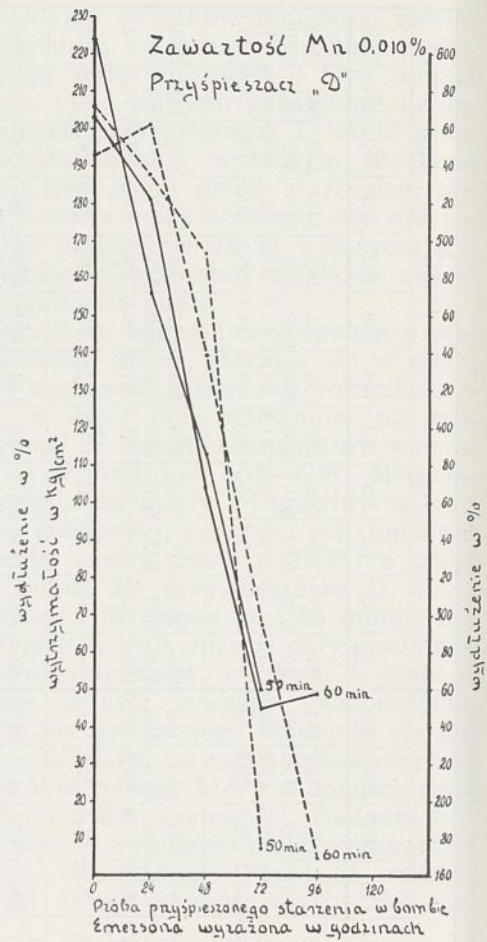
Warunki wulkanizacji		30 min. w 143°C												35 min. w 143°C												
		0	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	288	0	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	288	
Kreda o zawartości manganu	0,02 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ² . .	183	190	179	174	164	166	155	162	159	156	148	144	177	177	176	161	151	154	145	145	146	142	142	140
		Wydłużenie w %%	660	633	616	600	603	591	600	596	566	566	575	562	650	630	630	610	608	600	600	590	583	565	583	550
		Iloczyn natężenia	120,8	120,3	110,3	104,4	98,9	98,1	93,0	96,6	90,0	88,3	85,1	81,0	115,1	111,5	110,9	98,2	91,8	92,4	87,0	85,6	85,1	80,2	82,8	77,0
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	0,4	8,6	13,6	18,1	18,8	19,7	20,0	25,5	26,9	29,5	32,9	—	3,1	3,5	14,7	20,2	19,7	24,4	25,6	26,0	30,3	28,0	33,1
	0,015 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ² . .	180	180	179	175	163	162	158	159	147	149	150	146	168	169	170	157	155	155	151	148	142	188	128	124
		Wydłużenie w %%	650	633	629	613	626	612	604	620	620	616	610	596	644	639	611	616	633	608	616	611	604	594	600	583
		Iloczyn natężenia	117,0	113,9	112,6	107,3	102,0	99,1	95,4	98,6	91,1	91,8	91,5	87,0	108,1	107,9	103,9	96,7	98,1	94,2	93,0	90,4	85,8	82,0	76,8	72,3
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	2,6	3,8	8,3	12,8	15,2	18,5	15,7	22,1	21,5	21,8	25,6	—	0,2	3,9	10,5	9,2	12,9	14,0	16,4	20,6	24,1	29,0	33,1
	0,005 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ² . .	181	178	177	174	162	154	156	152	149	147	141	143	185	182	183	177	168	164	159	160	156	158	151	149
		Wydłużenie w %%	650	643	633	623	612	603	600	596	590	587	583	578	655	635	640	610	605	610	600	590	575	583	566	561
		Iloczyn natężenia	117,6	114,4	112,0	108,4	99,1	92,8	93,6	92,4	87,9	85,2	82,2	82,6	121,2	115,5	117,1	107,9	101,6	100,0	95,4	94,4	86,8	92,1	85,4	83,5
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	2,8	4,6	7,8	15,8	21,1	20,4	21,4	25,2	27,5	30,1	30,0	—	4,7	3,4	11,0	16,1	17,4	21,2	22,1	28,3	24,0	29,5	31,1
	0,002 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ² . .	174	172	172	153	154	145	144	142	140	137	136	133	180	174	169	155	144	148	143	144	140	138	135	127
		Wydłużenie w %%	646	613	616	600	600	583	583	589	574	571	554	570	653	626	623	623	600	600	600	600	566	586	562	563
		Iloczyn natężenia	112,4	105,4	106	91,8	92,4	84,5	83,9	83,6	80,4	78,2	75,3	75,8	117,5	108,9	105,3	96,6	86,4	88,8	85,8	86,4	79,2	80,6	79,9	71,5
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	6,3	5,7	18,3	17,8	24,8	25,3	25,6	28,5	30,4	33,0	32,6	—	7,3	10,4	17,8	26,4	24,4	27,0	26,5	32,6	31,4	35,4	39,1

TABLICA 5. Mieszanki z przyspieszaczem *Merkapto* z MnSO₄

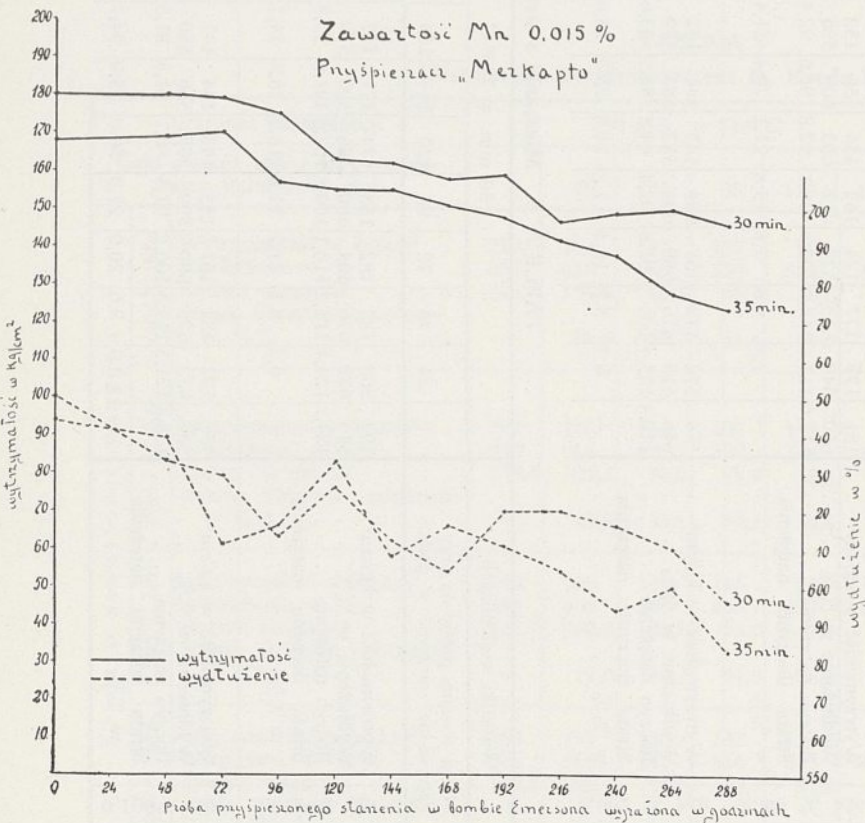
Warunki wulkanizacji		30 min. w 143°C												35 min. w 143°C												
		0	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	0	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	
Kreda o zawartości manganu	0,010 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ² . .	193	200	187	182	183	174	171	162	160	163	148	148	190	180	185	171	162	161	174	149	149	164	147	152
		Wydłużenie w %%	646	622	616	605	600	586	596	579	566	573	557	559	630	613	612	603	596	603	590	573	566	576	570	563
		Iloczyn natężenia	124,7	124,4	115,2	110,1	109,8	102,0	101,9	93,8	90,5	93,4	82,4	82,7	119,7	110,3	113,2	103,1	96,5	97,1	100,9	85,4	84,3	94,5	83,8	85,5
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	0,2	9,1	11,7	11,9	18,2	18,2	24,7	27,4	25,1	33,9	33,6	—	7,8	5,4	13,8	19,3	18,8	15,7	28,7	29,5	21,0	29,9	28,5
	0,106 % Mn	Wytrzymałość w kg/cm ² . .	197	192	184	167	155	143	144	141	140	133	126	113	194	180	169	150	136	130	134	126	120	121	117	116
		Wydłużenie w %%	636	633	623	600	590	560	566	580	553	546	550	520	640	636	620	616	583	586	583	592	558	590	576	566
		Iloczyn natężenia	125,3	121,5	114,5	100,2	91,5	80,1	81,5	81,8	77,4	72,6	69,3	58,8	124,2	114,5	104,8	92,4	79,3	76,2	78,1	74,6	67,0	71,4	67,4	65,7
		Strata iloczynu natężenia w %%	—	3,0	8,6	20,0	27,0	36,0	35,0	34,7	38,2	42,0	44,6	53,0	—	7,8	15,6	25,6	36,1	38,6	37,1	39,9	46,0	42,5	46,0	47,1



Rycina 7.



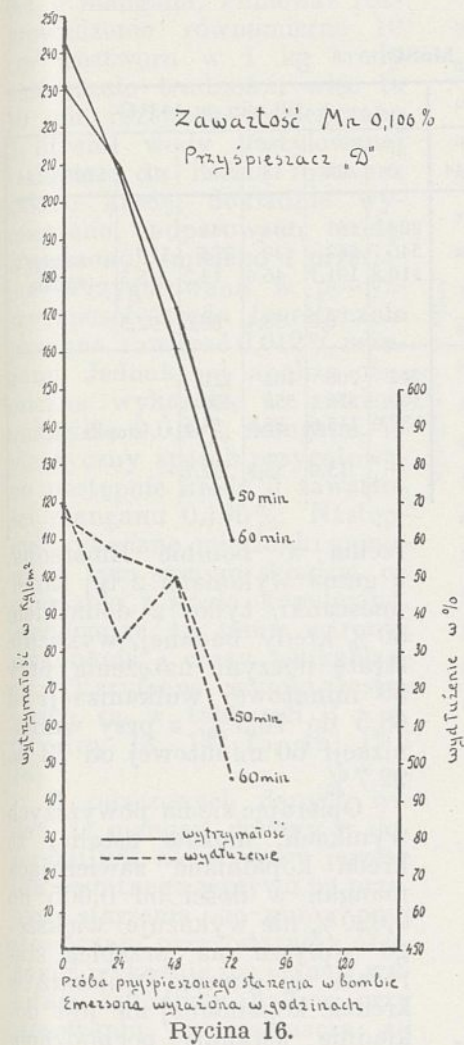
Rycina 15.



Rycina 8.

na minutę. Próbe przyspieszonego starzenia przeprowadzono metodą Bierera i Davisa w bombie Emersona, w temperaturze 60°C pod ciśnieniem tlenu 21,5 atmosfery. Co 24 godziny wyjmowano próbki z bomby Emersona, pozostawiano na 24 godziny odpoczynku i następnie zrywano je na dynamometrze. Jako wynik brano wartość średnią z 5-ciu zerwań. Wyniki otrzymane są zestawione w tablicach 1 i 2 (ryciny 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 i 12).

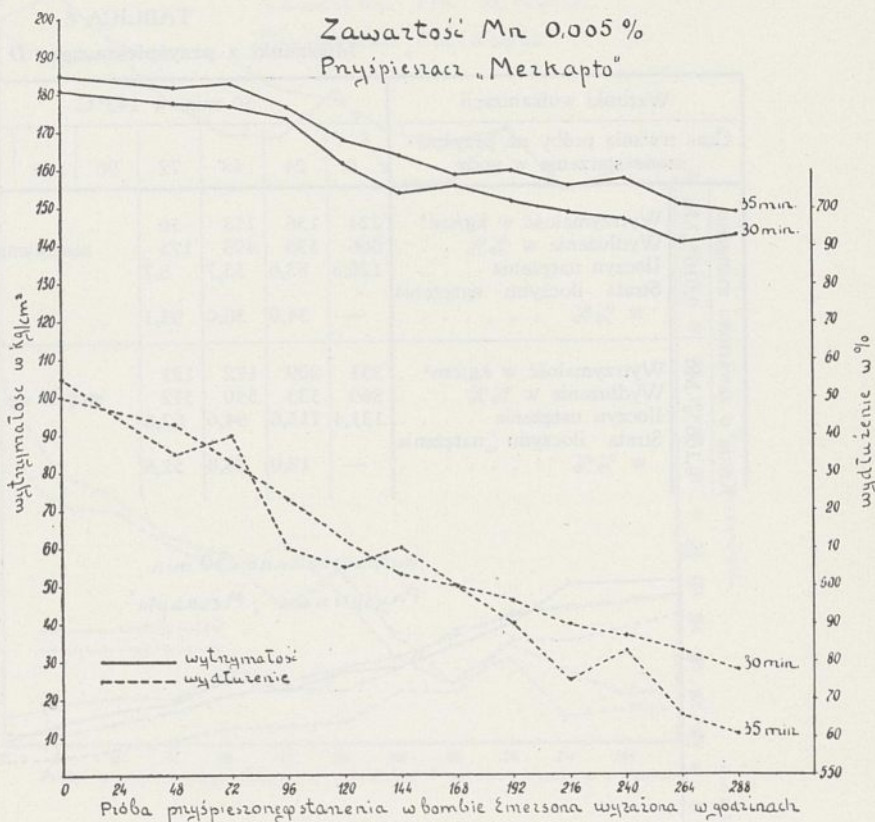
Rozpatrując otrzymane wyniki, widać, że starzenie się gumy, wyrażone stratą iloczynu natężenia (iloczyn wydłużenia przez wytrzymałość podzielony przez 1000) dla gumy z dodatkiem kredy w ilości 50%, zawierającej mangan od 0,002 do 0,020% przy stosowaniu przyspieszacza *Merkapto*, po 288



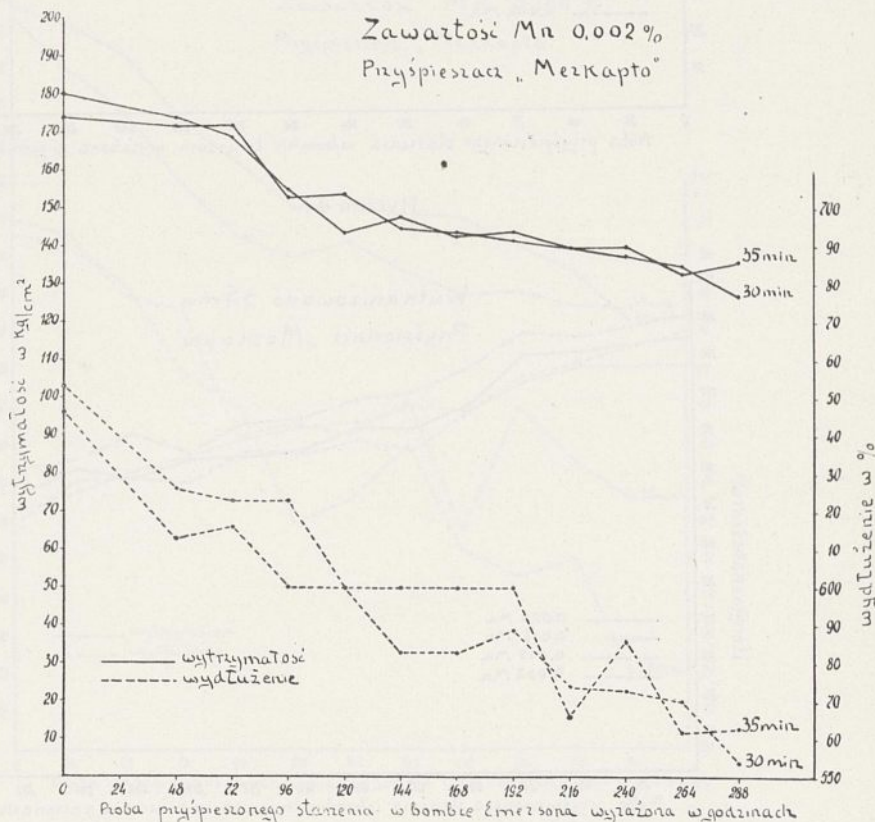
Rycina 16.

godzinnej próbie przyspieszonego starzenia w bombie Emersona wynosi: przy 30 minutowej wulkanizacji od 25,6 do 33%, a przy 35 min. wulkanizacji od 31,1 do 39,1%. Natomiast guma wykonana z takiej samej mieszanki, tylko bez kredy, zwulkanizowana w optimum, wykazuje według danych Laboratorium Gumowego Technologii Org. II, około 30% straty iloczynu natężenia.

Przy stosowaniu przyspieszacza D otrzymano podobne wyniki, z tą tylko różnicą, że czas trwania próby przyspieszonego starzenia wynosił 144 godziny, gdyż guma z przyspieszaczem D znacznie szybciej ulega całkowitemu zestarzeniu. Wulkanizaty wykonane z mieszanki czysto kauczukowej z tym przyspieszaczem wykazują średnio stratę iloczynu natężenia około 77% po 144 godzinnej próbie przyspieszonego sta-



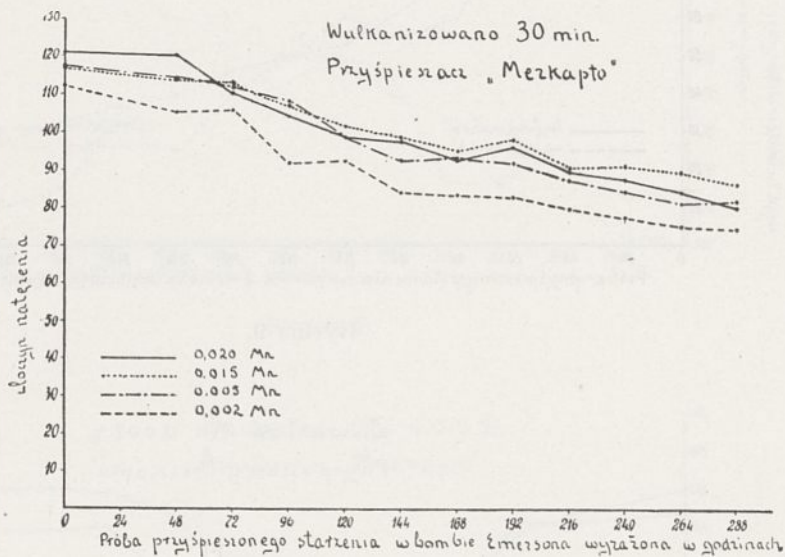
Rycina 9.



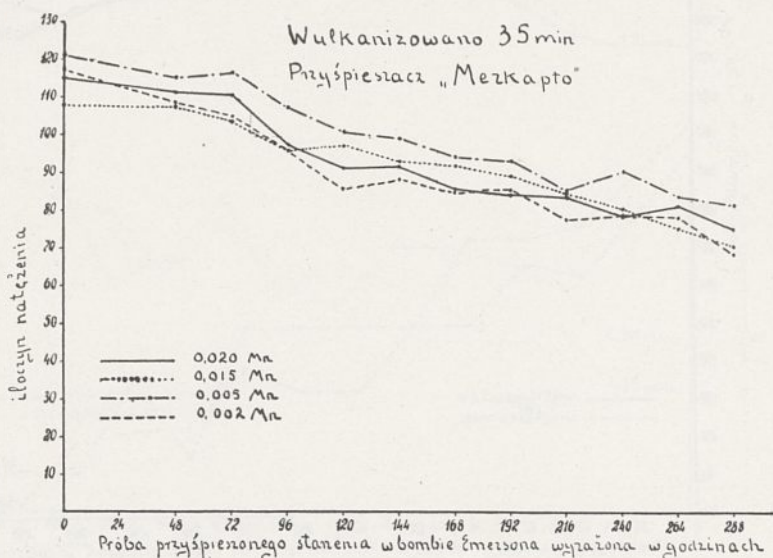
Rycina 10.

TABLICA 6
Mieszanki z przyspieszaczem D z MnSO₄

Warunki wulkanizacji		50 min. w 143°C						60 min. w 143°C									
Czas trwania próby na przyspieszone starzenie w godz.		0	24	48	72	96	120	144	0	24	48	72	96	120	144		
Kreda o zawartości manganu 0,010% Mn	Wytrzymałość w kg/cm ²	224	156	113	50	zesztywniała						203	181	104	45	49	
	Wydłużenie w %%	566	536	493	175	zesztywniała						546	562	439	295	170	
	Iloczyn natężenia	126,8	83,6	55,7	8,7	zesztywniała						110,8	101,7	46,0	13,2	8,3	
	Strata iloczynu natężenia w %%	—	34,0	56,0	93,1	zesztywniała						—	8,2	58,4	88,0	92,5	
Kreda o zawartości manganu 0,106% Mn	Wytrzymałość w kg/cm ²	231	209	172	121	stopiła się						242	208	161	110	stopiła się	
	Wydłużenie w %%	569	533	550	512	stopiła się						566	556	550	496	stopiła się	
	Iloczyn natężenia	131,4	115,6	94,6	62,0	stopiła się						137,0	115,6	88,6	54,6	stopiła się	
	Strata iloczynu natężenia w %%	—	12,0	28,0	52,8	stopiła się						—	15,6	35,3	62,7	stopiła się	



Rycina 11.



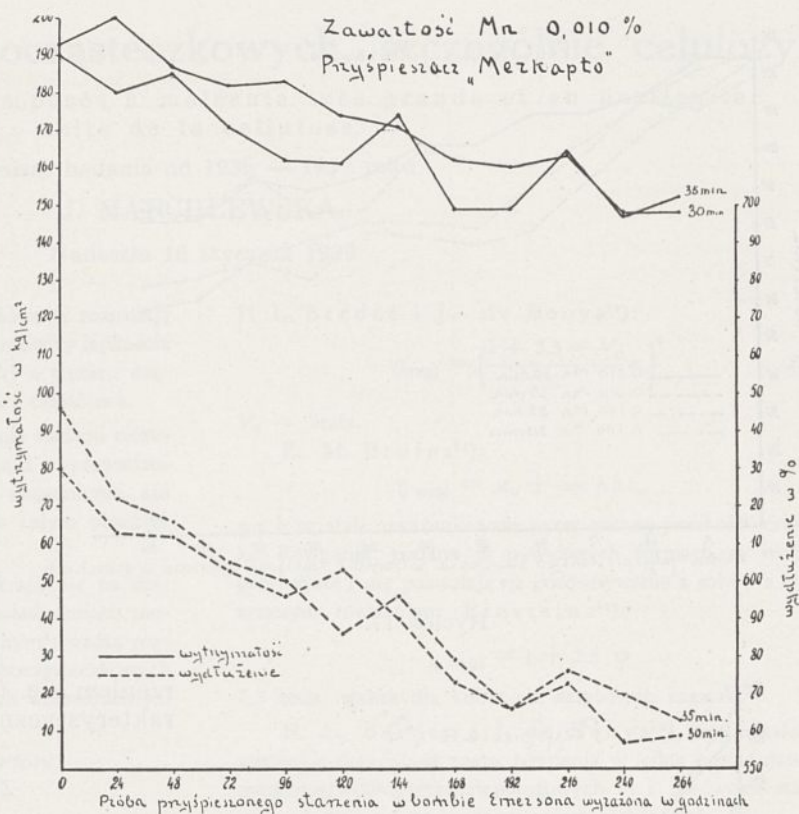
Rycina 12.

zenia w bombie Emersona, a guma wykonana z tej samej mieszanki, tylko z dodatkiem 50% kredy badanej, wykazuje stratę iloczynu natężenia przy 50 minutowej wulkanizacji od 68,5 do 76,3%, a przy wulkanizacji 60 minutowej od 73 do 92,7%.

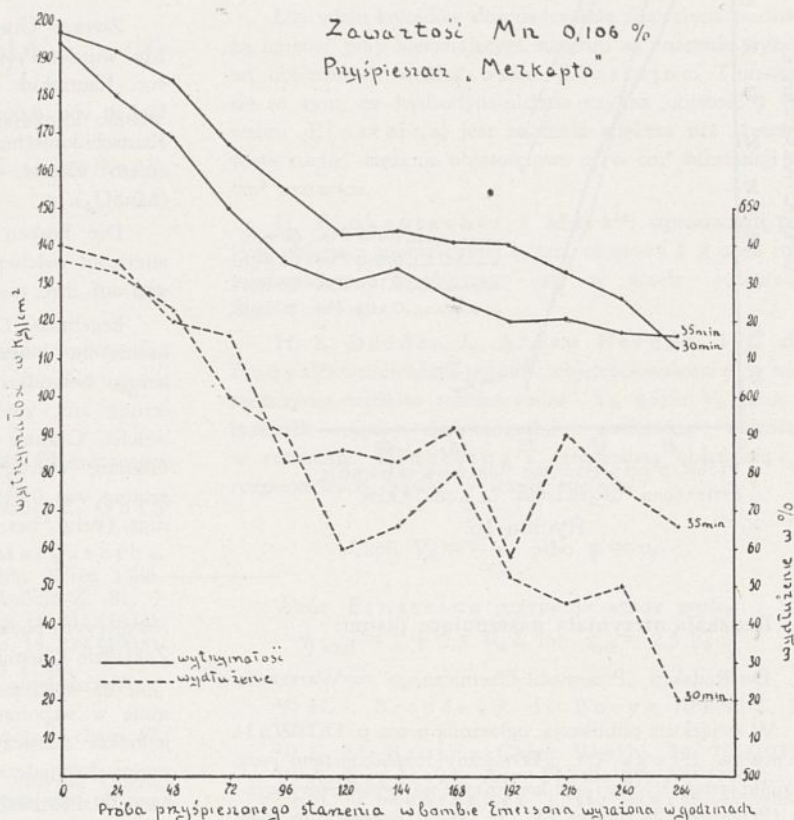
Opierając się na powyższych wynikach, można ustalić, że kreda kopalniana zawierająca mangan w ilości od 0,005 do 0,020% nie wykazuje większego wpływu na przebieg starzenia się gumy. Ponieważ w kredzie kopalnianej nie jest dokładnie ustalone pochodzenie związków manganu, a po stwierdzeniu, że te ilości manganu zawarte w kredzie nie wywołują tak szkodliwego działania na przebieg starzenia się gumy, jak się tego można było spodziewać, powstało pytanie, czy w ogóle, nieznaczne ilości związków manganu wpływają ujemnie na starzenie się mieszanek gumowych z dużą ilością kredy, a jeżeli tak, to w jakim stopniu i poczynając od jakich zawartości procentowych. W tym celu wykonano mieszanki z kredą, do której został dodany mangan w postaci siarczanu manganu w ilościach od 0,01 do 0,1%. Kredę przygotowano w następujący sposób: do 1 kg kredy, zawierającej mangan w ilości 0,002% (kredy zupełnie wolnej od manganu nie można było dostać) dodano 10 cm³ roztworu siarczanu manganu, zawierającego

0,1 g manganu. Ponieważ rozpróowanie równomierne 10 cm³ roztworu w 1 kg kredy nastęrczało trudności, więc te 10 cm roztworu rozcieńczano 2 litrami wody destylowanej i dopiero tą ilością roztworu zalano kredę, dokładnie wymieszano, odparowano wodę, wysuszono, zmielono i przesiano. Przygotowana w powyższy sposób kreda teoretycznie powinna zawierać 0,012% manganu. Jednak jej analiza chemiczna wykazała, że zawiera ona tylko 0,010% manganu. W identyczny sposób przygotowano następnie kredę o zawartości manganu 0,106%. Następnie wykonano mieszanki gumowe o tym samym składzie, co mieszanki z kredą kopalnianą, zachowując te same warunki wykonania i czasy wulkanizacji. Otrzymane wyniki zestawione są w tablicach 3 i 4. (Ryciny 13, 14, 15, 16, 17 i 18).

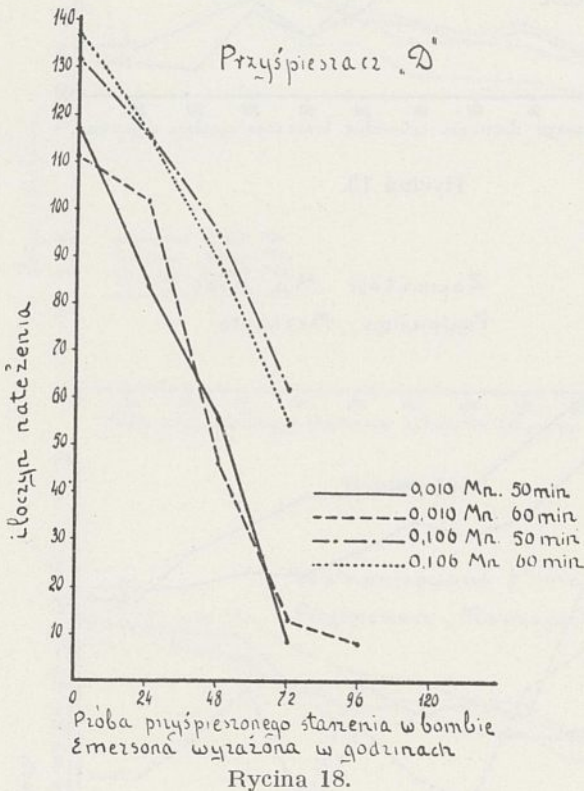
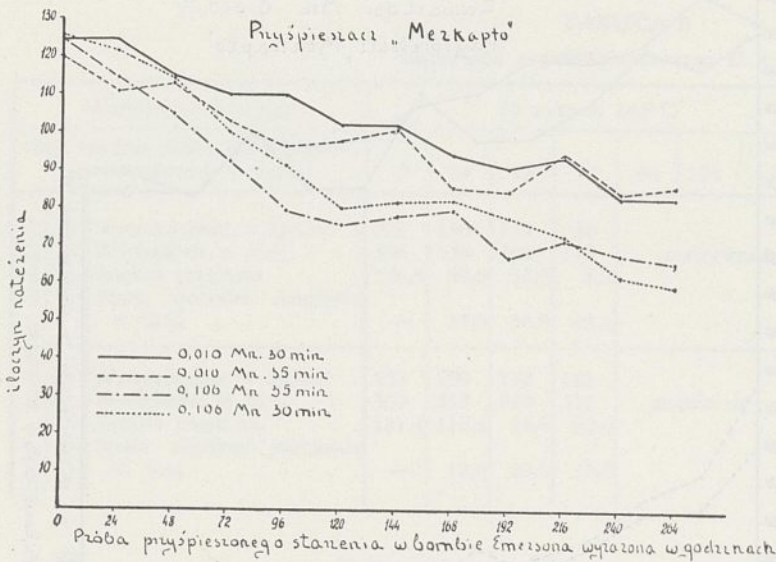
Z załączonych danych widać, że mangan dodany w ilości 0,010% nie wywiera jeszcze tak wybitnego wpływu na przebieg starzenia się gumy przy stosowaniu przyśpieszacza *Merkapto*, wykazuje już jednak wybitnie szkodliwy wpływ przy stosowaniu przyśpieszacza *D*, gdyż guma traci około 93% iloczynu natężenia po 72-godzinnej próbie przyśpieszonego starzenia. Jeżeli natomiast ilość manganu wynosi około 0,1% to w obu wypadkach tak przy stosowaniu przyśpieszacza *Merkapto* jak i *D* widać ogromny wpływ szkodliwego działania manganu na gumę. Porównując wpływ manganu zawartego w kredzie kopalnianej i manganu dodanego do niej, możemy stwierdzić niezmiernie ciekawy fakt: mangan w ilości 0,01% wywiera silniejszy wpływ na gumę od dwukrotnie większej, (bo wynoszącej 0,02%) ilości manganu, stanowiącego naturalną domieszkę kredy kopalnianej. Przy przyśpieszaczu *Merkapto* wpływ ten zaznacza się wyraźnie tylko w początkowych stadiach starzenia się mieszanek, w późniejszych jest widocznie zrównoważony



Rycina 13.



Rycina 14.



Redakcja otrzymała następujące pismo:

Do Redakcji „Przemysłu Chemicznego” w Warszawie

W związku z publikacją, ogłoszoną przez p. Dr. W. Aldemara Leega p.t. „Termiczny rozpad metanu oraz warunki pirogenetycznej jego kondensacji na węglowodory wyższe (Przemysł Chemiczny 23, 138, 1939), uważam za swój obowiązek wyjaśnić, że temat ogłoszonej pracy wskazany został przez ś.p. Prof. Tołłoczkę i pod Jego kie-

ochraniającym działaniem tego przyspieszacza. Natomiast przy przyspieszaczu D wpływ manganu „dodanego” jest wręcz katastrofalny i niszczy gumę już po 72-godzinnej próbie przyspieszonego starzenia się. Tymczasem mangan „naturalny” nawet na mieszanki z przyspieszaczem D wpływa w stopniu nieznacznym, pomimo, że jest go dwukrotnie więcej.

Wniosek

Mangan zawarty w kredzie kopalnianej w ilości do 0,020% nie wywiera zbyt szkodliwego wpływu na starzenie się gumy, szczególnie słabo wpływ ten zaznacza się, jeżeli stosować przyspieszacze posiadające własności chroniące gumę przed starzeniem się. (Bardzo pod tym względem charakterystyczny jest wykres 11).

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Einfluss des Mangangehalts der Kreide auf den Verlauf der Alterung von Gummimischungen.

Zwecks Überprüfung des schädlichen Einflusses von Mn wurden Proben angestellt und zwar a) mit Mischungen von Kautschuk mit verschiedenen Kreiden, welche einen Gehalt von 0,002% bis 0,02% Mn aufwiesen und b) mit Kautschukmischungen, welche chemisch reine Kreide mit einem Zusatz von 0,01% und 0,1% Mn enthielten ($MnSO_4$).

Die Proben wurden in der Bierer-Davis Bombe gealtert, an welcher je 24 Stunden einige Stücke entnommen und auf ihre mechanische Festigkeit geprüft wurden.

Ergebniss: Das in der ungereinigten Kreide (Grubenkreide) in Betrage bis 0,02% vorkommende Mn übt keinen besonders schädlichen Einfluss auf die Gummialterung aus, zumal wenn man Beschleuniger anwendet, welche Gummi vor Alterung schützen. Dagegen wird Gummi, welche chemisch reine Kreide mit einer Beimischung von 0,01% Mn enthält entschieden mehr geschädigt. (vergl. bes. Schaubild 11).

rownictwem badania te zostały przeprowadzone w dawnym Zakładzie Chemii Ogólnej U. J. K. w roku 1931—32.

Wyjaśnienie niniejsze stoi w związku z wyrażonym mnie w wspomnianej publikacji podziękowaniem. Muszę jednakże zaznaczyć, że moje rady i wskazówki dotyczyły części doświadczalnej badań i że manuskryptu tej publikacji do przejrzania nie dostałem.

Prof. Dr. W. K e m u l a,
Kierownik Zakładu Chemii Fizycznej U.J.

Lepkość ciał wysokocząsteczkowych, szczególnie celulozy¹⁾

Sur la viscosité des composés à molécule très grande et en particulier celle de la cellulose.

Dalsze badania od 1935 — 1937 roku.

J. MARCHLEWSKA.

Nadeszło 16 stycznia 1939

Badania lepkości ciał wysokocząsteczkowych rozpadają się na dwie grupy badania: A. zależności pomiędzy lepkością właściwą i stężeniem; B. lepkości właściwej a ciężaru cząsteczkowego, względnie kształtu i wielkości cząstek.

Każda grupa A i B była wszechstronnie badana teoretycznie i doświadczalnie i dotychczas żaden z wyprowadzonych wzorów nie obejmował całokształtu zagadnienia, ani nie został potwierdzony doświadczalnie w całym obszarze stężeń i dla różnego kształtu cząstek.

Dopiero ostatnio ogłaszane prace opierając się na szeregu rozważań czysto teoretycznych²⁾, doświadczeniach modelowych³⁾ i dużym materiale doświadczalnym⁴⁾ wróżą rozwiązanie zagadnienia lepkości ciał wysokocząsteczkowych zgodnie z wynikami doświadczalnymi i ich uzasadnieniem teoretycznym.

Ostatnio opublikowano następujące wzory:

S. Papkov⁵⁾:

$$\log \eta_{wzgl.} = K c_v^a \dots \dots (1)$$

K i a są stałe.

O. Kratky i Saito⁶⁾:

$$\eta_{wzgl.} = 1 + \frac{1}{30} \left(\frac{1}{d}\right)^2 c_v + k \left(\frac{1}{d}\right)^4 c_v^2 \dots (2)$$

k jest stałą, 1:d to stosunek długości i szerokości cząstek w kształcie pręcików. K. Lachs i A. I. Grosman⁷⁾ ostatnio potwierdzili równanie (2).

W. Philipoff i K. Hess⁸⁾:

$$\eta_{wzgl} = \left(1 + \frac{[\eta]}{8} c\right)^8 \dots \dots (3)$$

[η] jest stałą, c jest wyrażone w procentach wagowych. Wzór Philipoffa potwierdzili T. A. Kauppi i L. S. Bass⁹⁾.

¹⁾ Uzupełnienie referatu z Przemysłu Chemicznego J. Marchlewska 14 160,210 (1935).

²⁾ E. Guth, Kolloid-Z. 74, 147 (1936); E. Guth i Simha, Kolloid-Z. 74, 266 (1936).

³⁾ F. Eirich, M. Bunzli i H. Margaretha, Kolloid-Z. 74, 276 (1936). O. Gold, Diss. Wien 1936. F. Eirich i O. Goldschmidt, Kolloid-Z. 81, 7 (1937). J. Marchlewska, Roczniki chem. 15, 331 (1935).

⁴⁾ A. Nowakowski, Roczniki chem. 15, 234 (1935).

⁵⁾ S. Papkov, Kunststoffe, 25, 253 (1935).

⁶⁾ O. Kratky i G. Saito, Cellulosechem. 16 585, (1935).

⁷⁾ H. Lachs i A. I. Grosman, Roczniki chem. 17, 327 (1937).

⁸⁾ W. Philipoff i K. Hess, Z. physik. Chem. 31, 237 (1936). W. Philipoff, Z. Elektrochem. 42, 631 (1936); tenże Cellulosechem. 17, 57 (1936).

⁹⁾ T. A. Kauppi i Shailer L. Bass, Ind. Eng. Chem. 29,800 (1937).

H. L. Bredée i J. de Booy¹⁰⁾:

$$\eta_{wzgl} = \left(\frac{1 + 2,5 - V_0}{6} c_v\right)^6 \dots (4)$$

V₀ — stała.

E. M. Bruins¹¹⁾:

$$\eta_{wzgl} = a c_v + \cos h b c_v$$

a i b są stałe, uwarunkowane przez czynniki przekrój¹²⁾ cząstki. Równania podane w powyższych formach są mało przejrzyste i nie pozwalają na porównywanie z sobą i z klasycznym równaniem Einsteina¹³⁾:

$$\eta_{wzgl} = 1 + 2,5 \varphi$$

2,5 stała, ważna dla kulistych, sztywnych cząstek.

H. L. Bredée i J. de Booy¹⁰⁾ przekształcili wszystkie dotychczas znane równania w jedną postać matematyczną (według wyrazów potęgowych c) i porównali stałe tych równań z wprowadzoną przez siebie stałą V₀.

Klasyczne równanie Einsteina zawiera stałą 2,5 i wielkość φ — całkowitą objętość ciała rozpuszczonego w cm³ na cm³ roztworu.

Dla wielu koloidów doświadczalnie znalezione wartości na lepkość przy wzrastającym stężeniu są znacznie wyższe od obliczonych według wzoru Einsteina. Tłumaczy się to tym, że hydrodynamicznie czynna objętość φ (ze wzoru Einsteina) jest znacznie większa niż „rzeczywiste suche” stężenie objętościowe c_v w cm³ substancji na cm³ roztworu.

H. Finkentscher i Mark¹⁴⁾ wprowadzili pojęcie objętości solwatacyjnej b, tzn. objętości 1 g ciała rozpuszczonego, znajdującego się w stanie solwatacji. Stąd φ = b c_v.

H. L. Bredée, L. A. van Bergen i J. de Booy¹⁴⁾ wprowadzili pojęcie „objętościowości przy nieskończeniu wielkim rozcieńczeniu” V₀, gdzie V₀ oznacza stosunek między doświadczalnie znaną wartością w równaniu Einsteina i rzeczywistą objętością c_v, rozproszonych cząstek w stanie suchym.

$$\text{Czyli } V_0 = \frac{9\varphi}{c_v} \text{ albo } \varphi = v_0 c_v$$

Wzór Einsteina przyjmuje wtedy postać:

$$\eta_{wzgl} = 1 + 2,5 V_0 c_v \text{ lub } \eta_{wzgl} = 2,5 V_0 c_v$$

¹⁰⁾ H. L. Bredée i J. de Booy, Kolloid-Z. 79 34 (1937).

¹¹⁾ E. M. Bruins, Chem. Weekbl. 34, 78 (1937).

¹²⁾ A. Einstein, Ann. Physik. 19, 289 (1906).

¹³⁾ H. Finkentscher i H. Mark, Kolloid-Z 49, 135 (1929).

¹⁴⁾ H. L. Bredée, L. A. van³Bergen i J. de Booy, Chem. Weekbl. 30, 223 (1933).

przy porównaniu z równaniem Staudingera¹⁵):

$$\eta_{wł} = K_m M_c$$

wynika, że V_0 jest proporcjonalne do $K_m M$.

Pytanie czy V_0 w konkretnym przypadku jest warunkowane solwatacją (Fikentscher i Mark) czy kształtem cząstki (Staudinger) zostaje narazie otwarte. Jednak szereg badaczy¹⁶) stara się ująć V_0 jako funkcję kształtu cząstki.

Należy zaznaczyć, że także Sakurada¹⁷) wprowadził pojęcie, odpowiadające V_0 Bredéego i Booyosa f , nazwane objętością właściwą cząstki koloidowej.

Przekształceniu przez Bredéego i Booyosa uległy jeszcze następujące równania:

Arrheniusa¹⁸): $\log \eta_{wzgl} = k c_v \dots (6)$

Fikentschera i Marka¹⁹):

$$\eta_{wzgl} = 1 + \frac{b c_v}{1 - b c_v} \dots (7)$$

Sakurada¹⁷):

$$\eta_{wzgl} = 1 + a \frac{c_v}{1 - c_v} \dots (8)$$

Fikentschera¹⁹):

$$\lg \eta_{wzgl} = \left(\frac{75 k^2}{1 + 1,5 k c_v} + k \right) c_v \dots (9)$$

Bungenberg de Jong, H. Kruyt i J. Lens²⁰):

$$\log \frac{\eta_{wł}}{c_v} = a + b c_v \dots (10)$$

Baker²¹):

$$\eta_{wzgl} = (1 + a c_v) k \dots (11)$$

Otrzymano następujące wartości stałych:

Papkov (1):

$$K = \frac{2,5}{2,3} V_0 c_{c \rightarrow 0}^{1-a}$$

Philipoff i Hess (3): $[\eta] = 2,5 V_0$.

O. Kratky i G. Saito (2):

$$\frac{1}{d} = \sqrt{75 V_0}$$

Arrhenius (6):

$$k = \frac{2,5}{2,3} V_0$$

Fikentscher i Mark (7): $kb = 2,5 V_0$.

Sakurada (8): $a \varphi = 2,5 V_0$.

$$\text{Fikentscher (9): } 75 k^2 + k = \frac{2,5}{2,3} V_0$$

Bungenberg de Jong, Kruyt, Lens (10):

$$k_1 = 2,5 V_c \quad a = \log k_1$$

Baker (11): $ak = 2,5 V_0$.

Najdogodniej jest posługiwać się jako znormalizowaną stałą objętościowością V_0 , będącą wyobrażeniem fizycznym (objętość właściwa cząstki koloidowej).

Wszystkie powyższe równania za wyjątkiem równania (1) Papkova przechodzą w równanie Einsteina.

Równanie Einsteina w drugim przybliżeniu, sformułowane przez niego samego, dla cząstek kulistych brzmi:

$$\eta_{wzgl} = 1 + 2,5 \varphi + 4,4 \varphi^2$$

jednak co do teoretycznej wielkości spólczynnika przy drugiej potędze są zdania podzielone^{22, 23}), możliwość stosowania tego wzoru do bardziej stężonych roztworów jest ograniczona, dlatego starano się wyprowadzić empirycznie, a potem uzasadnić teoretycznie nowe równania, o większej ilości stałych.

I tak Bredée i de Booyso¹⁰) podają wzory:

$$\eta_{wzgl} = \left(\frac{1 + 2,5 V'_0 c_v}{6} \right)^6 \dots (12a)$$

$$V'_0 c_v = V'_0 c_v (1 + V'_c c_v)^{a-1} \dots (12b)$$

a = nowa stała:

Bredée i de Booyso¹⁰):

$$\log \eta_{wzgl} = k' c_v$$

$$k c_v = k' c_v (1 + c_v + 0,1 k' c_v)^{A-1} \dots (13)$$

K. H. Klaassens, R. H. Houwink i C. F. Veenemans²²):

$$\log \eta_{wzgl} = \frac{K_1 + K_2 p^6}{1 + p^6} c_v \frac{a_1 + a_2 p^6}{1 + p^6} \dots (14)$$

gdzie $K_1, K_2, a_1, a_2, i p$ są nowe stałe. Stałe te w określonych zakresach lepkości częściowo odpowiadają i stają się identyczne ze stałymi równania Papkova.

Bredée i de Booyso²³) sprawdzili równania: Arrheniusa (6), Fikentschera (9), Bungenberg de Jonga (10), Philipoffa i Hessa (3), Bredée, van Bergenaide Booyosa (12), Bredée i de Booyosa (4) Papkova (1) Houwinka, Klaassensa, Veenemansa (14) na roztworach nitrocelulozy, acetylocelulozy, żelatyny, gumy arabskiej i kauczuku (ciała wysokocząsteczkowe naturalne).

Stwierdzono najlepszą stałość dla danego szeregu pomiarów dla k = lepkość własna Fikentschera (9), także dość dobrą stałość dla V_c wg równania (4).

Inne równania spełniają warunek stałości tylko dla ograniczonego zakresu stężeń.

Przeprowadzono porównawcze badania dla szeregu ciał

²²) R. Houwink i K. H. Klaassens, Kolloid-Z. 79, 138 (1937); R. Houwink, Oesterr. Chem. Zgt. 40, 472 (1937).

²³) H. L. Bredée i J. de Booyso, Kolloid-Z. 79, 43 (1937).

¹⁵) H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin, Julius Springer 1932.

¹⁶) R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. A. 158, 78 (1931); 163, 133 (1933); W. Kuhn, tamże 161, 1 (1932); Kolloid-Z. 62, 269 (1933); E. Guth, Kolloid-Z. 74, 147 (1936).

¹⁷) I. Sakurada, Kolloid Z. 63, 311; 64, 195 (1933).

¹⁸) S. v. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 285 (1887).

¹⁹) H. Fikentscher, Cellulosechem. 13, 58 (1932).

²⁰) H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt i J. Lens, Kolloidchem. Beih. 36, 429 (1932).

²¹) F. Baker, J. Chem. Soc. 103, 1653 (1913).

wysokocząsteczkowych syntetycznych i okazało się, że dla ciał w kształcie kulistym²⁴) nie potwierdza się stałość k (9) i V_c (4), ale stała równania Arrheniusa wzrasta. Tak więc przy wzrastającym stężeniu lepkość wzrasta szybciej niż należałoby się spodziewać ze wzrostów stężenia. Równanie Bugenberg de Jonga (10) daje w tym przypadku lepsze wyniki od innych równań, przeciwnie zaś zawodzi przy stosowaniu go do ciał wysokocząsteczkowych naturalnych. Przy badaniu podłużnych, jednowymiarowych polistyrolu Staudingera zetknięto się z odwrotnym zjawiskiem, jak dla koloidów kulistych. Jeśli ciężar cząsteczkowy badanego polistyrolu wzrasta, to w jednym szeregu pomiarów przy wzrastającym stężeniu wzrost stałych z równań (4) i (6) maleje. Innymi słowy lepkość przy wzrastającej długości cząstek wzrasta stosunkowo mniej przy zwiększającym się stężeniu. Równania de Jonga (10) daje lepszą stałość, co jest zrozumiałe ze względu na kształt cząstek zolu i dwie stałe w równaniu, jednak i to równanie nie może być ogólnie stosowane. Równanie Papkova (1) potwierdza się dopiero powyżej pewnego granicznego stężenia. Z pracy Bredée i Booyasa wynika, że innym równaniom podlegają sferokoloidy (o cząstkach kulistych), a innym koloidy liniowe.

Wzorem, który potwierdza się zarówno dla koloidów o cząstkach kulistych jak i liniowych jest wzór Bredée i Booyasa (12 a, b) przy czym dla naturalnych ciał wysokocząsteczkowych $a = 1$, skąd $V_0 = V'_0$ i wzór przechodzi w doświadczalnie potwierdzone równanie (4).

Dla syntetycznych ciał wysokocząsteczkowych o cząstkach kulistych a musi równać się 0, by V_0 było stałe.

Dla syntetycznych ciał wysokocząsteczkowych o wydłużonych cząstkach trzeba do równania (12 a, b), aby V_0 było stałe w jednym szeregu, wstawiać systematycznie wzrastające wartości na $a > 0$.

Jak wytłumaczyć powyższą różnicę w zachowaniu się lepkości ciał wysokocząsteczkowych sztucznych i naturalnych? Można je sprowadzić do istnienia koloidów micelarnych i cząsteczkowych. K. H. Meyer i H. Mark, uważają, że naturalne ciała wysokocząsteczkowe organiczne posiadają w roztworze budowę micelarną (T_0 znaczy że cząstka koloidowa jest zbudowana z masywnych, równolegle zorientowanych cząstek łączonych razem przez siły van der Waalsa).

Według Fikentschera i Marka długość cząstek zmienia się tylko w stosunku do pierwiastka kwadratowego objętościowości. Jeżeli sama przez się zmiana długości cząstek jest znikoma, to wydłużenie cząstek, uwidoczniające się w lepkości jest bardzo małe. Stosunek dłuższej i krótszej osi elipsoidu obrotowego zakresu działania nie zmienia się prawie dla długich i krótkich miceli.

H. Staudinger¹⁵) natomiast zalicza koloidy organiczne (za wyjątkiem mydeł i barwników) do grupy koloidów cząsteczkowych, to znaczy że każda cząstka koloidowa składa się z jednej jedynej cząsteczki nitkowej. W przypadkach badania lepkości takich koloidów w wyższych stężeniach

musi się uwidoczniać wydłużenie, którego miarą jest właśnie stała a .

Przy dalszych badaniach okazało się, że nie wszystkie koloidy micelarne ciał wysokocząsteczkowych podlegają dokładnie równaniu (12 a, b) przy $a = 1$.

Przy dużych zakresach stężeń stwierdzono, że V_0 ulega jednak odchyleniom, czyli, że a różni się nieco od 1.

Za pomocą przekształconego równania Arrheniusa (6) w równanie (13) wykryto pewne odchylenia dla koloidów kulistych $a = 0$, dla liniowych $A > 0$, dla naturalnych ciał wysokocząsteczkowych mniej więcej $A = 3$.

Tak więc z zachowania się czynników a i A przy stałym V_0 można określić czy roztwór zolu zawiera cząstki micelarne czy cząsteczki. W dalszych badaniach wykazali Bredée i de Booyas, że istnieją naturalne „cząsteczki” nitkowe np. odbudowany kauczuk i balata, natomiast syntetycznie otrzymana sól sodowa eukoloidowego kwasu poliakrylowego zachowała się jak naturalny koloid micelarny. R. Houwink i Klaassens²⁵), wychodzą z równania (1) Papkova, które w granicznym przypadku nie przechodzi w równanie Einsteina i otrzymuje równanie empiryczne:

$$\log \eta_{wzgl} = \frac{K_1 + K_2 p^6}{1 + p^6} C_v \frac{a_1 + a_2 p^6}{1 + p^6}$$

Przy czym K_1 ma te same znaczenie co V_0 —objętościowość.

Równanie to poniżej stężenia granicznego przechodzi w równanie (6) zawierające jedną stałą K_1 o określonym znaczeniu fizycznym, powyżej stężenia granicznego przyjmując postać równania (1) Papkova i zawiera dwie stałe charakterystyczne K_2 i a_2 .

Dla zoli o cząstkach kulistych niezależnie od wielkości cząstek $a_2 = 1,18$, dla cząstek podłużnych $a_2 < 1,18$ i to tym mniejsze im dłuższe cząstki. Stąd wynika, że w bardziej stężonych roztworach dłuższe cząstki względnie mniej podwyższają lepkość jak krótsze, a przede wszystkim jak kuliste.

R. Houwink i K. H. Klaassens opierają się w swych rozważaniach na szeregu prac²⁵) i dają energetyczne uzasadnienie powyższego równania, stojąc raczej na stanowisku solwatacji cząstek. Jednak powyższe równanie można ujmować energetycznie, uważając za Staudingera²⁶), że w roztworze znajdują się cząstki nitkowe. Ostatnio ogłoszone prace nie rozwiązują jeszcze całkowicie zagadnienia lepkości ciał wysokocząsteczkowych, wykazują jednak istnienie równań, które zgodnie z danymi doświadczalnymi odzwierciedlają zależność lepkości od stężenia, a także od kształtu cząstek. Przy czym wprowadzone do równań stałe mają wyobrażenie fizyczne i to zarówno z punktu widzenia micelarnej jak i nitkowej budowy cząstek koloidowych.

Prace nad oznaczeniem ciężaru cząsteczkowego ciał wysokocząsteczkowych posuwają się naprzód²⁷) i dyskusja nad

²⁵) E. O. Kraemer i Lansing, J. Phs. Chem. 39, 156 (1935). F. Eirich i H. Mark, Ergebn. exakt. Naturwiss, 15. (1936).

²⁶) H. Staudinger i E. Dreher, Ber. 69, 1091 (1936). J. W. Mc. Bain i D. A. Scott; Ind. Eng. Chem. 28, 470 (1936).

²⁷) A. Dobry, zbiorowy autoreferat i podane bliższe źródła, Kolloid-Z. 81, 190 (1937); G. V. Schulz Z., Elektrochem. 42, 692 (1936), Z. angew. Chem. 49, 549 (1936), S. M. Neale, J. Soc. Chem. Ind. 55, 602 (1936), O. Kratky i A. Musil, Oesterr. Chem. Ztg. 40, 144, (1937).

²⁴) K. H. Meyer i A. van der Wyk, Ber. 69, 545 (1936); H. Staudinger, Ber. 69, 203, 1168 (1936). Patrz²); W. Philippoff, Kolloid-Z. 75, 155 (1936), tenże, Kautschuk, 12, 179 (1936). E. Guth, Kolloid-Z. 75, 15 (1936). W. Haller, Kolloid-Z. 56, 265 (1931). W. Kuhn, tamże, 68, 2 (1934); tenże Z. angew. Chem. 49, 858 (1936).

prawidłowością wyliczania ciężaru cząsteczkowego według Staudingera z danych lepkości trwa nadal, przy czym nie brak krytycznych uwag^{27, 28}; Staudinger²⁹) natomiast w ogromnej ilości prac potwierdza słuszność swego wzoru.

Porównania ciężarów cząsteczkowych znalezionych z badań lepkości i oznaczeń zapomocą ultrawirówki daje E. O. Krämer³⁰) i wyciąga z nich wnioski, że prawdopodobnie jednostki w roztworze są rzeczywistymi cząsteczkami w sensie chemicznym.

Co się tyczy technicznych badań nad lepkością roztworów celulozy to sprawa posunęła się o tyle naprzód, że została opracowana niemiecka znormalizowana metoda oznaczania lepkości w roztworze ksantoganianowym³¹) oraz amino-miedziowym³⁰), natomiast szybka metoda oznaczania lepkości F. Schütza, W. Klaudiva i P. Winterfelda³²) nie jest dokładna. Schmidt-Nielsen³³) zastosowali lepkościomierz Höpplera.

²⁸) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **81**, 195 (1937).

²⁹) H. Staudinger do 178 komunikatu. Kom. 178. Papier-Fabr. **35** Techn. Teil 469 (1937); Kom. 179. Ber. **70**. 2296 (1937).

³⁰) E. O. Krämer, Papier-Fabr. **35**, 179 (1937).

³¹) Merkblatt Nr 11 i Nr 12 der Faserstoffanalytiker-Kommission, Papier-Fabr., **34**, 57, 113 (1936); dyskusja nad metodą T. A. P. P. I. patrz König, Kunstseide, **19**, 86 (1937).

³²) F. Schütz, W. Klaudiva, P. Winterfeld, Papier-Fabr., **35**, 117 (1937).

³³) Schmidt-Nielsen, Paper-J. **24**, 65 (1936). Hestemsky, Kongress d. Intern. Verein f. Materialprüfung, Londyn, kwiecień 1937. The World's Paper Trade Review **108**, Nr 12, 82 (1937).

Wreszcie Heebbs³⁴) potwierdził badania Geake-Clibbensa³⁵) nad pomiarami płynności celulozy jako miary jej lepkości. Sprawdzone, że dla masy celulozowej pochodzącej z jednej i tej samej fabryki przy analogicznych warunkach produkcji otrzymuje się zależność liniową między lepkością ksantoganianową a aminomiedziową i wprowadzono pojęcia *reactivity factor* będący stosunkiem lepkości w roztworze amino-miedziowym do lepkości w roztworze ksantoganianowym; współczynnik *zdolności reagowania* pozwala na lepsze orientowanie się jak zachowa się dana masa celulozowa przy ksantoganianowaniu.

Z pomiarów lepkości masy celulozowej technicznej w roztworze amino-miedziowym trudno wyciągnąć wnioski co do wielkości i kształtu w roztworze cząsteczek celulozy³⁶). Wyjątkowe stanowisko zajmuje Farr³⁷) uważa bowiem, że cząstki celulozy, które tworzą membranę celulozy w roztworze amino-miedziowym wogóle nie przechodzą do roztworu i można je z *pozornych* roztworów wydzielić przez czynniki mechaniczne i przez różne rozpuszczalniki organiczne.

Odpowiedzialność za wysoką lepkość ponoszą wg. Farr nie cząstki, lecz substancje kitujące, otaczające cząstki. Inni badacze nie potwierdzili dotąd tych spostrzeżeń.

Wreszcie należy wspomnieć o nowym typie lepkościomierza—lepkościomierzu przepływowym, używanym także do oznaczania zdolności rozpuszczania estrów celulozy³⁸).

³⁴) Heebbs, J. Text. Inst. **27**, Nr 7, 169 (1936).

³⁵) Clibbens i Geake, J. Text. Inst. **19**, 77 (1928).

³⁶) patrz także D. Krüger, Zellstoff-Faser, **32**, 113 (1935).

³⁷) Wanda K. Farr, Pulp and Paper Mag. Canada **27**, 74 (1936); J. Appl. Physics **8**, 228 (1937).

³⁸) I. Sakurada i N. Saito, Kolloid-Z. **81**, 206 (1937).

Plastometryczna metoda badania węgla

La méthode plastométrique d'étude des houilles

ANTONI KLUKOWSKI

Nadeszło 16 lutego 1939

Konieczność określenia na podstawie prób laboratoryjnych, w jakim stopniu dany węgiel nadaje się do koksowania, sprawiła, że opracowano szereg metod oznaczania zdolności koksowania się węgla. Metody te polegają na badaniu rozmaitych własności węgla. Najczęściej charakteryzuje się węgiel, opierając się na oznaczeniu zdolności spiekania, zdolności wydymania, plastyczności, lepkości masy plastycznej i zawartości bitumin w węglu.

Przegląd metod laboratoryjnych, opartych na badaniu wymienionych własności, był niejednokrotnie podejmowany przez wielu autorów. Poddawali oni ocenie różne metody, przy czym w wielu wypadkach wyrażano przekonanie, że ocena przydatności danego węgla do koksowania na podstawie tylko jednej własności, np. liczby spiekania nie jest właściwa¹). Damm²) na podstawie swych badań wykazał, że jakość koksu jest uzależniona od zachowania

się węgla w ciągu całego okresu koksowania, natomiast metody laboratoryjne najczęściej obejmują jedynie badanie zjawisk, zachodzących np. tylko w okresie plastyczności, który stanowi zaledwie fragment wszystkich przemian, jakim ulega węgiel podczas ogrzewania w piecu koksowniczym. Ponad to w badaniach laboratoryjnych nie zawsze jest zachowywana zasada możliwie jak największego zbliżenia się do warunków istniejących w instalacjach technicznych, oraz często nie uwzględnia się wpływu odchyłań od tych warunków na rezultaty doświadczeń. Damm zastosował w swych dociekaniach podział procesu koksowania na trzy okresy i badał zachowanie się węgla w każdym z tych okresów osobno. Poddając obserwacji zmiany zachodzące w okresie pierwszym, to jest do chwili przejścia węgla w stan plastyczny, Damm wykazał, że w tym czasie następuje, przy długotrwałym ogrzewaniu węgla (jak to ma miejsce w piecu koksowniczym), pewne zmniejszenie się zdolności spiekania i wydymania. Wielkość obniżenia się tych własności jest związana z rodzajem węgla i niejednokrotnie bywa dość znaczna. Tego rodzaju zjawiska nie zachodzą przy badaniu węgla w wa-

¹) G. L. Stadnikow. *Chemia węgla koksujących*, str. 118.

²) Stahl u. Eisen. **38**, 1330 (1928); Glückauf **32**, 1073 (1929).

runkach laboratoryjnych, zwłaszcza przy koksowaniu w tygielku, gdy cała masa ogrzewa się z wielką szybkością. Jest to niewątpliwie przyczyną wielu błędów przy ocenianiu jakości węgla.

Przechodząc do badania zjawisk, które zachodzą w okresie plastyczności, Damm potwierdził znane obserwacje, dotyczące tworzenia się w tym czasie struktury półkoks, który jest tym bardziej zlany i jednorodny, im większa jest zdolność spiekania i wydymania wyjściowego węgla. Po zakrzepnięciu masy plastycznej utworzony półkoks ulega dalszym zmianom w trzecim okresie procesu koksowania. Przy ogrzewaniu półkoks następuje bowiem wydzielanie się gazów t. zw. końcowe gazowanie, które powoduje kontrakcję materiału. Jeżeli gazowanie końcowe jest bardzo silne, to otrzymuje się koks spękany, pomimo, że struktura jego może być jednorodna.

Prace Damma wpłynęły na krytyczną ocenę wielu laboratoryjnych metod badania węgla oraz przyczyniły się w znacznym stopniu do wszechstronnego oświetlenia procesu koksowania. Wywarły one również duży wpływ na powstanie nowych racjonalnych metod badania węgla, wśród których na specjalną uwagę zasługuje plastometryczna metoda badania zdolności do koksowania, opracowana przez Sapożnikowa i jego współpracowników³⁾. Jest ona oparta na jednoczesnym oznaczaniu dwóch własności, a mianowicie grubości warstwy plastycznej, jaka powstaje w ładunku węgla, ogrzewanym z jednostajną szybkością oraz wielkości kontrakcji liniowej tego ładunku po skoksowaniu.

Metoda Sapożnikowa znalazła w Rosji szerokie zastosowanie zarówno przy ocenie jakości węgla, dając podstawę do nowej klasyfikacji węgla koksowniczych, jak również przy zestawianiu mieszanek koksowniczych, złożonych z dowolnej liczby węgla.

Przeprowadzanie oznaczeń metodą plastometryczną wykonuje się w aparacie Kortena-Koppersa, ogrzewanym silnikami z szybkością 3%/min., która odpowiada mniej więcej szybkości ogrzewania w piecu koksowniczym. Dzięki ogrzewaniu aparatu tylko z jednej strony oraz wskutek złego przewodnictwa cieplnego, jakim odznacza się węgiel, proces koksowania nie przebiega w całym ładunku jednocześnie, lecz podobnie jak w piecu koksowniczym, koksowanie zachodzi stopniowo warstwa za warstwą. Tym sposobem na różnych poziomach ogrzewanego węgla zachodzą równocześnie wszystkie stadia procesu koksowania. Warstwa plastyczna, tworząca się u dołu, stopniowo posuwa się ku górze, pozostawia poza sobą utworzony półkok i przenika powoli w węgiel położony wyżej. Równocześnie w utworzonym półkoksie przebiegają zjawiska końcowego gazowania, powodujące kurczenie się materiału. W czasie ogrzewania węgla co pewien czas określa się grubość warstwy plastycznej, posługując się specjalną igłą. Pomiar jest prowadzony aż do chwili, gdy cała masa węgla przejdzie przez stan plastyczny, tj., gdy temperatura

w górnej części ładunku osiągnie 500–550⁰, a w dolnej dojdzie do 730–750⁰.

Teoretyczne podstawy, na których Sapożnikow oparł swą metodę, wynikają z rozpatrzenia zjawisk, zachodzących w węglu w czasie procesu koksowania. Sapożnikow, podobnie jak Stadnikow, przyjmuje, że proces tworzenia się zlanego półkoks może zachodzić tylko wtedy, gdy cała substancja węglowa przechodzi przez stadium roztworu. Rozpatrując przebieg procesu spiekania się, który jest procesem wtórnym, poprzedzonym przez stan plastyczny, Stadnikow stwierdził, że topienie się najbardziej łatwotopliwych składników węgla rozpoczyna się w temperaturze 200⁰. Początkowo, przy dalszym podwyższaniu temperatury, bitumy nie ulegają rozkładowi i rozpuszczają w sobie trudnotopliwe związki, wchodzące w skład substancji węglowej. W temperaturze około 400⁰ substancja węglowa zaczyna się rozkładać energicznie, co wpływa na gęstnienie masy plastycznej. Równocześnie jednak zachodzą w tej masie procesy depolimeryzacji, które powodują wytworzenie się nowej ilości ciekłych produktów. Produkty te, rozpuszczając w sobie nietopliwe składniki masy węglowej, przedłużają okres plastyczny.

Spiekanie się węgla według Stadnikowa określa się stopniem rozpuszczania się pozostałości węglowej w roztopionych bitumach i jest proporcjonalne do czasu trwania stanu plastycznego.

Jeżeli uwzględnić przytoczone wyżej poglądy na proces mięknięcia i spiekania się węgla, to nasuwa się przypuszczenie, że zdolność tworzenia się półkoks o jednorodnej strukturze powinna być proporcjonalna do czasu, w którym węgiel znajduje się w stanie plastycznym. A im dłużej węgiel znajduje się w stanie plastycznym, tym grubsza warstwa plastyczna powinna się tworzyć w ładunku koksowanego węgla.

Wychodząc z tego założenia, Sapożnikow wyraził przekonanie, że zdolność spiekania się węgla jest wartością proporcjonalną do grubości warstwy plastycznej. Istotnie na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wyniki oznaczeń zdolności spiekania się węgla, otrzymane metodą Meurice'a oraz określone na podstawie badań plastometrycznych wykazują na ogół dużą zgodność.

Przy obserwowaniu węgla, które w pierwszym okresie koksowania ulegają bardzo małym zmianom, zdolność spiekania określona na podstawie grubości warstwy plastycznej, jest większa niż przy oznaczaniu metodą Meurice'a.

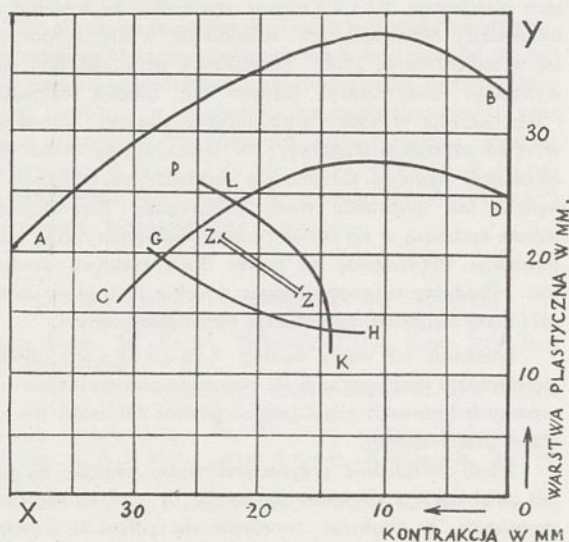
Natomiast dla węgla ulegających znacznym zmianom w pierwszym stadium procesu koksowania stosunek jest odwrotny. Te odchylenia potwierdzają wprost proporcjonalną zależność, jaka istnieje między liczbą spiekania a grubością warstwy plastycznej, gdyż w aparacie Kortena-Koppersa okres wstępnego ogrzewania trwa dość długo, to też wszelkie procesy powodujące obniżenie się zdolności spiekania i wydymania mogą w węglu w tym czasie przebiegać. Zmiany te nie zachodzą natomiast przy stosowaniu metody Meurice'a, ponieważ węgiel ogrzewany jest wówczas z dużą szybkością i w bardzo krótkim czasie przechodzi w stan plastyczny.

Na podstawie powyższych rozważań i wykonanych doświadczeń Sapożnikow przyjął grubość warstwy plastycznej za wskaźnik zdolności spiekania się węgla. Jako drugi wskaźnik charakterystyczny przyjął on wielkość kontrakcji liniowej ładunku węgla, a to z powodu zależności, jaka

³⁾ L. M. Sapożnikow, L. P. Bazilewicz, N. A. Kuczerenko i W. P. Sawkowa. *Badanie procesu koksowania*. Charków 1935. L. M. Sapożnikow i E. I. Czerkaskaja. *Chimia Twiordowo Topliwa* 6, 28 100 (1935); L. M. Sapożnikow i P. K. Finkelsztejn.: *Chimia Twiordowo Topliwa* 6, 34 (1935). L. M. Sapożnikow, P. K. Finkelsztejn i E. I. Czerkaskaja: *Chimia Twiordowo Topliwa* 6, 324 (1935).

istnieje między kontrakcją a stopniem spękania koksu. Im większa jest kontrakcja i im gwałtowniej, w węższych granicach temperatur, przebiega, tym otrzymany koks bywa bardziej popękany. Według Sapożnikowa na wielkość kontrakcji mają ponad to wpływ warunki wydzielania się gazów w okresie plastycznym oraz własności masy plastycznej, jej jednorodność i lepkość, które warunkują mniejsze lub większe wydymanie węgla.

Przyjęty przez Sapożnikowa sposób charakteryzowania węgla przy pomocy dwóch parametrów pozwala



Rycina 1.

na wyznaczenie położenia każdego rodzaju węgla lub mieszanki węglowej w układzie współrzędnych, w którym na jednej osi odkładana jest grubość warstwy plastycznej, a na drugiej wielkość kontrakcji liniowej.

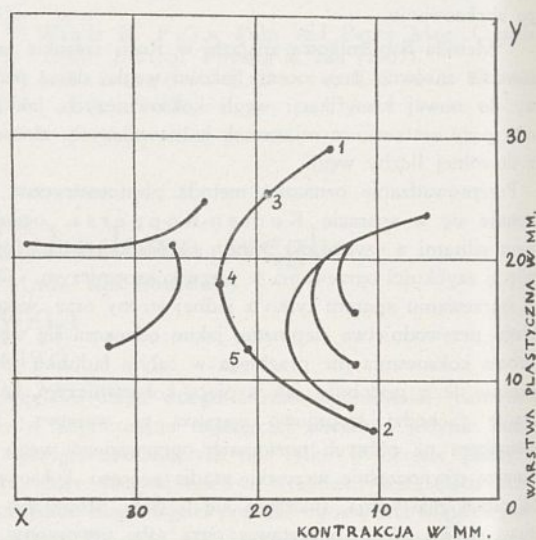
Badania wykonane metodą plastometryczną nad szeregiem węgla pochodzących z zagłębi rosyjskich, oraz próby przeprowadzone z tymi węglami w piecach koksowniczych, doprowadziły do opracowania oryginalnej klasyfikacji węgla koksujących.

Punkty odpowiadające zbadanym węglom zostały rozmieszczone na wykresie, przy czym pole wykresu zostało podzielone na obszary skupiające w sobie węgle, z których można otrzymać koks o podobnych własnościach (ryc. na 1). Przeprowadzenie granic, oddzielających węgle różnych rodzajów, wyznaczyło obszar leżący mniej więcej w środku wykresu (trójkąt sferyczny GLK), w którym leżą węgle, lub mieszanki węglowe, dające dobry koks metalurgiczny. Wzdłuż prostej ZZ ułożone są węgle o specjalnie dobrych własnościach koksujących. Powyżej krzywej PK znajdują się węgle, odznaczające się dużą prężnością wydymania i małą kontrakcją końcową. Wywierają one przy koksovaniu wielkie ciśnienie na ściany komór oraz stawiają duży opór przy wypychaniu ładunku koksu z komory. Ponad krzywą CD leży obszar, który zawiera w sobie węgle, dające koks kruchy i w drobnych kawałkach. W lewej części wykresu poniżej linii GH znajdują się węgle, które dają koks na ogół źle zlany, drobny i odznaczający się znaczną ścieralnością. Krzywa AB stanowi granicę, poniżej której leżą wszystkie zbadane przez Sapożnikowa węgle.

Po opracowaniu klasyfikacji węgla koksujących Sapożnikow i jego współpracownicy przeprowadzili badania własności mieszanin złożonych z kilku węgla, posługując się, jak i poprzednio, metodą plastometryczną. Najprzód zbadane zostały mieszaniny dwuskładnikowe, w których zawartość każdego składnika zmieniała się od 0 do 100%. Wyniki otrzymane z szeregu prób zostały wykreślone w układzie współrzędnych, w którym na osi XX odkładano kontrakcję a na osi YY grubość warstwy plastycznej mieszanin. Na rycinie 2 wykreślona jest typowa krzywa, przedstawiająca zmiany własności mieszaniny w zależności od jej składu. Punkty 1 i 2 odpowiadają 100% zawartości poszczególnych składników, a punkty 3, 4 i 5 mieszaninie węgla w różnych stosunkach.

Bliższe rozpatrzenie wyników otrzymanych z powyższych prób, oraz wyników badań mieszanin wieloskładnikowych doprowadziło do stwierdzenia bardzo ważnej własności mieszanek węglowych. Okazało się mianowicie, że grubość warstwy plastycznej mieszaniny jest własnością, która podlega prawu addytywności. Dzięki temu, można obliczyć grubość warstwy plastycznej mieszaniny dwóch lub kilku węgla, których grubość warstwy plastycznej i procentowa zawartość w mieszaninie są znane.

Możliwość obliczenia współrzędnej Y pozwoliła na wykorzystanie metody plastometrycznej przy zestawianiu mieszanek koksowniczych. Znając skład mieszaniny oraz własności plastometryczne jej składników, można zawsze



Rycina 2.

sprawdzić na podstawie prostego rachunku, czy grubość warstwy plastycznej mieszaniny jest odpowiednia (dla dobrej mieszanki koksowniczej powinna ona wynosić około 20 mm). Wprawdzie grubość warstwy plastycznej nie charakteryzuje jeszcze danego węgla lub danej mieszanki węglowej, to jednak możliwość obliczenia tej cechy ułatwia ogromnie postępowanie związane z dobieraniem składu mieszanek koksowniczych.

Wśród licznych obserwacji, jakie zrobił Sapożnikow i jego współpracownicy przy badaniu mieszanin dwuskładnikowych należy podkreślić spostrzeżenia, które dotyczą charakteru krzywych, przedstawiających własności tych mieszanin. Przede wszystkim

zaobserwowano, że krzywe te (rycina 2) są tym bardziej wypukłe, im bardziej węgle, wchodzące w skład mieszaniny, różnią się między sobą grubością warstwy plastycznej. Ponadto okazało się, że mieszaniny węgla, leżących w prawej części wykresu, tj. tych węgla, których kontrakcja jest nieznaczna, posiadają większą kontrakcję od każdego ze składników. Natomiast z węglami o znacznej kontrakcji rzecz ma się odwrotnie; w tym przypadku mieszanina ma mniejszą kontrakcję niż poszczególne węgle, wchodzące w jej skład.

Notując te spostrzeżenia, jako niewątpliwie interesujące szczegóły badań, autorzy próbują uzasadnić powyższe zjawiska wzajemnym oddziaływaniem składników, które wpływa w pierwszym rzędzie na jednorodność i płynność masy plastycznej.

Właściwa krytyka metody plastometrycznej mogłaby

być podjęta dopiero po przeprowadzeniu prób z węglami pochodzącymi z rozmaitych zagłębi. Pozwoliłoby to również na stwierdzenie, czy grubość warstwy plastycznej jest własnością addytywną i dla węgla bardzo różniących się między sobą zarówno zakresem temperatur, w których przechodzą w stan plastyczny, jak i własnościami masy plastycznej. Na razie można jedynie stwierdzić, że próba charakteryzowania węgla za pomocą grubości warstwy plastycznej i wielkości kontrakcji posiada poważne podstawy teoretyczne. Dodatnią stroną metody jest zarówno wprowadzenie nowych kryteriów oceny zdolności koksowania się, jak i charakteryzowanie węgla za pomocą dwóch parametrów. Stanowi to niewątpliwie krok naprzód w dążeniu do stworzenia prostego i możliwie dokładnego sposobu kwalifikowania węgla używanych do produkcji koksu.

O wulkanizacji kauczuku.

Sur la vulcanisation du caoutchouc

Inż. G. OPENHEIM.

Nadeszło 2 grudnia 1938.

Wstęp ogólny.

Kauczuk surowy należy do materiałów o wysokiej elastyczności. Powszechne zastosowanie tworzyw elastycznych idzie w parze z coraz głębszymi i gruntowniejszymi badaniami mającymi na celu rozwiązanie zagadnienia szczególnej budowy, syntezy i nadania pożądaných własności tym materiałom.

Surowy kauczuk naturalny zaczęto stosować na szerszą skalę w pierwszych dziesiątkach ubiegłego stulecia. Materiał ten, aczkolwiek cechujący się wysoką elastycznością i dość znaczną wytrzymałością mechaniczną, jest jednak wrażliwy na zmiany temperatury w granicach wahań klimatycznych: w temperaturach podwyższonych staje się plastycznym i lepkiem, w temperaturach niskich zaś — twardym i kruchym. Ponadto kauczuk surowy względnie szybko ulega zniszczeniu pod działaniem tlenu powietrza i światła; pod wpływem pewnych płynów organicznych pęcznieje i przechodzi do roztworu; zdolny jest też do absorpcji znacznej ilości wody. Wymienione tu cechy, a szczególnie podatność kauczuku na zmiany temperatury, stały się przyczyną załamania i upadku wczesnego przemysłu kauczukowego; w lecie roku 1838 spalono publicznie w Nowym Yorku wyprodukowane wówczas przedmioty z kauczuku surowego.

Odkrycie szczególnego działania siarki na kauczuk w temperaturze podwyższonej i zastosowanie reakcji tej nazwanej wulkanizacją, dla celów technicznych jest zasługą pionierów współczesnego przemysłu kauczukowego: Goodyeara i Haywarda w Ameryce i Hancocka w Anglii. Mimo znacznego postępu technicznego dokonanego od położenia podstaw przemysłu kauczukowego, mimo wynalezienia całego szeregu innych niż siarka reagentów wulkanizacyjnych, jak chlorku siarki, (Parkes), selenu, nadtlenków organicznych i pewnych nitro-pochodnych itd. mimo zastosowania przyspieszaczy—zasadnicze podstawy procesu—w sensie kierunku zmiany własności kauczuku w czasie wulkanizacji nie uległy zmianie od wczesnych prac

Goodyeara i Hancocka. A więc kauczuk zwulkanizowany (mowa tu o t. zw. gumie miękkiej) różni się od kauczuku surowego pod następującymi względami: plastyczność materiału, (t. zw. zdolność do trwałego zachowania odkształceń pod działaniem naprężeń przekraczających określoną wartość graniczną) zostaje zredukowana; zmniejszeniu plastyczności materiału odpowiada spadek tendencji do trwałego zatrzymywania odkształceń (histerezy, zmęczenia)—a co za tym idzie—podwyższenie wartości użytkowej; kauczuk zwulkanizowany cechuje się też wyższą niż kauczuk surowy odpornością na wpływ temperatury; a więc zeszywnienie miękkiej gumy zwulkanizowanej zachodzi w temperaturze niższej niż zeszywnienie kauczuku surowego; odpowiednio zmniejszeniu ulega materiał zwulkanizowany w temperaturach wyższych niż kauczuk surowy; proces wulkanizacji powoduje obniżenie podatności do pęcznienia pod działaniem płynów organicznych a także zmniejszenie zdolności do absorpcji wody; w technice wulkanizacja związana jest z reguły ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie (tensile strength) i ze wzrostem rozciągalności kauczuku; zmianom wspomnianych własności fizycznych kauczuku towarzyszą z reguły zmiany chemiczne jak np. zmiana stopnia nienasyconienia węglowodoru kauczukowego oraz przyłączenie reagentów wulkanizacyjnych lub pewnych ich pochodnych tworzących się w czasie reakcji.

Cechą specjalną wulkanizacji jest brak jednoznacznej, ogólnej dla każdego rozpatrywanego układu zależności między zmianą własności fizycznych i chemicznych materiału wulkanizowanego. Badane zwykle w technice pewne własności fizyczne, jak np. przebieg krzywej w układzie osi: wydłużenie—naprężenie rozciągające, (tensile curve), twardość, plastyczność, elastyczność, ścieralność itp. określać mogą przebieg wulkanizacji tylko w odniesieniu do danego układu i do danych warunków reakcji. Własności rozpatrywane mają naogół znaczenie praktyczne; uogólnienia teoretyczne oparte na interpretacji jednej lub kilku nawet własności fizycznych materiału słuszne są tylko w pierwszym

przybliżeniu. Tak np. własności produktu reakcji w układzie kauczuk—siarka zależą w wysokiej mierze od stosunku ilościowego reagentów a także od czasu i temperatury wulkanizacji. Ilość związanej chemicznie siarki nie określa jednoznacznie własności fizycznych materiału zwulkanizowanego. Systematyczne badania stosunków panujących we wspomnianym układzie doprowadziły do pewnych uogólnień, pozwalających w przybliżeniu określać własności produktu w zależności od ilości związanej siarki; tak więc przyłączenie siarki w granicach od kilku dziesiątych procentu¹⁾ do 8%—10% licząc na materiał zwulkanizowany prowadzić może dot. zw. gumy miękkiej, a więc do materiału o wysokiej elastyczności i rozciągliwości. Przyłączenie większej ilości siarki—w granicach do dwudziestu kilku procent związane jest z obniżeniem własności mechanicznych produktu reakcji, który przestaje być rozciągliwy, posiada niską wytrzymałość na naprężenia rozciągające i szybko ulega samorzutnemu rozkładowi w czasie przechowywania, który to proces uwarunkowany jest częściowo dużą podatnością produktu na działanie utleniające powietrza. Materiał zwulkanizowany o wyższej jeszcze ilości siarki, dochodzącej do trzydziestu i paru procent znany jest pod nazwą ebonitu lub gumy twardej; jest to zatem produkt twardy i nierozciągliwy, odporny na działanie czynników chemicznych i nie wykazujący skłonności do samorzutnego rozkładu. Dla każdego układu: siarka—kauczuk istnieją pewne warunki optymalne temperatury i czasu reakcji, w których produkt otrzymany posiada najwyższe własności mechaniczne. Przedłużenie czasu reakcji lub podwyższenie temperatury prowadzi do obniżenia własności mechanicznych produktu; o ile własności te obniżają się według krzywej nie posiadającej punktów przegięcia mówimy o rewersji reakcji wulkanizacji. Naogół biorąc, najwyższe własności mechaniczne produktu odpowiadają wulkanizacji możliwie krótkiej i prowadzonej w temperaturze możliwie niskiej. Warunki te spełniane są w technice przez użycie przyśpieszaczy, które odgrywają rolę katalizatorów reakcji. Wszystkie reagenty wulkanizacyjne posiadają, rzecz jasna, własność przeprowadzania kauczuku surowego w materiał o cechach odmiennych, właściwych miękkiej gumie zwulkanizowanej. Własność tworzenia ebonitu wydaje się jednak specyficzną dla siarki i, być może, dla pewnych nitrozwiazków. Inne reagenty wulkanizacyjne używane w znacznym nawet nadmiarze własności tej nie wykazują.

Zarówno w technice, jak i w laboratorium reakcja wulkanizacji poprzedzana jest z reguły przez mastykację kauczuku. Proces ten polegający na mechanicznym rozrywaniu, ścisłaniu i mieszaniu kauczuku w temperaturze podwyższonej, w obecności tlenu powietrza, prowadzi do głębokich zmian w strukturze materiału, objawiających się w zmniejszeniu elastyczności i wytrzymałości kauczuku i na zwiększeniu jego plastyczności. Mastykacja kauczuku związana jest niewątpliwie z rozpadem pierwotnych cząstek mleczka kauczukowego²⁾ i z depolimeryzacją lub z dezagregacją związku. Gdy mowa o dezagregacji lub depolimeryzacji węglowodoru kauczukowego wspomnieć należy o dwóch zasadniczych szkołach poglądów na budowę kauczuku. Według pierwszej z nich—węglowodór kauczukowy zbudowany jest z *makrocząstek* powstających przez polimeryzację izoprenu zachodzącą przez wysycenie pierwszorzędnych wiązań war-

tościowości; ciężar cząstkowy kauczuku sięgać ma rzędu kilkuset tysięcy jednostek; cząstki węglowodoru posiadać mają specjalny pokrój długich włókien; według innej szkoły, cząstka kauczuku (w sensie chemicznym) zdolna jest do wiązania przy pomocy drugorzędnych wiązań wartościowości lub sił Van der Waalsa innych cząstek z nią sąsiadujących i tworzenia w ten sposób agregatów koloidalnych, *micelli*, o znacznym ciężarze. Otóż w zależności od przyjętej szkoły poglądów mówi się o dezagregacji lub depolimeryzacji cząstki węglowodoru, zachodzącej w czasie mastykacji. Podkreślić należy fakt, iż proces mastykacji, który poprzedzać może zmieszanie reagentów wulkanizacyjnych z kauczukiem nie jest warunkiem koniecznym wulkanizacji. Aczkolwiek większość zjawisk opisanych poniżej zaobserwowana była w układach zawierających kauczuk uprzednio zmastykowany, to jednak proces wulkanizacji prowadzony być może naprzykład w zawieszynie węglowodoru kauczukowego i reagentów wulkanizacyjnych, tj. w odpowiednio przygotowanym mleczku kauczukowym, a więc bez uprzedniego procesu mastykacji. Wyniki są naogół analogiczne i różnice notowane mają głównie znaczenie techniczne.

O układach: Kauczuk—siarka.

1. Dane ogólne; siarka jako czynnik wulkanizacyjny.

Siarka stanowi najważniejszy technicznie reagent wulkanizacyjny; działanie jej na kauczuk odkryte zostało najwcześniej i największą ilość pracy i badań poświęcono mechanizmowi reakcyj zachodzących w zawierających ją układach.

O ile zmieszać np. na młynie walcowym siarkę z kauczukiem surowym, w temperaturze nie przekraczającej 80°—100° i nie prowadząc procesu mieszania zbyt długo—otrzymany produkt wykazuje zasadnicze cechy kauczuku zmastykowanego a więc jest plastyczny i rozpuszczalny w odpowiednich płynach organicznych; przez odpowiednio przeprowadzoną ekstrakcję mieszaniny, przy użyciu rozpuszczalników siarki jak np. acetonu lub dwusiarczku węgla można wyodrębnić całą ilość zmieszanej siarki; trudności techniczne związane z odpowiednio daleko posuniętą ekstrakcją były zapewne podstawą poglądów o adsorpcji lub absorpcji siarki przez kauczuk. Własności mieszaniny siarki z kauczukiem odpowiadają własnościom zwykłego roztworu cząsteczkowego siarki; wykazano więc np. stałość stosunku stężeń między roztworem siarki w kauczuku i w pewnych rozpuszczalnikach jak np. w alkoholu amilowym³⁾. Siarka zmieszana z kauczukiem zdolna jest do dyfuzji⁴⁾. Rozpuszczalność siarki w kauczuku wzrasta⁵⁾ szybko ze wzrostem temperatury (np. od ca 5% do ca 10% przy wzroście temperatury od 50° do 110°). Obniżenie temperatury nie powoduje naogół natychmiastowej krystalizacji siarki, która wykazuje zatem tendencję do tworzenia roztworów przesyconych.

O ile mieszanina siarki z kauczukiem poddana zostanie działaniu temperatury podwyższonej (w granicach 100°—160°) lub też o ile pozostawiona będzie w temperaturze pokojowej przez czas odpowiednio długi—własności fizyczne układu ulegają charakterystycznym zmianom, które określone są mechanizmem wulkanizacji. Zjawisko wulkanizacji wiąże się z chemicznym przyłączeniem siarki przez węglowodór kau-

¹⁾ Bruni, Oberto, Rev. Gen. Caoutchouc, 8, Nr. 75, 19 (1931)

²⁾ Przemysł chem. 22, 113 (1938)

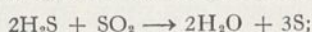
³⁾ Kelly, Ayers, Ind. Eng. Chem. 16, 148 (1924)

⁴⁾ Loeven, Gummi-Ztg. 27, 744, 923, 1301, 1647 (1913)

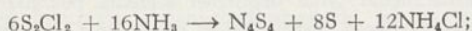
⁵⁾ Loeven, Kautschuk, 4, 243 (1928)

czukowy, przy czym przebiegające reakcje wydają się być nieodwracalne. Znaczną ilość pracy poświęcono wyjaśnieniu szczególnego stanu siarki, która jest zdolna do reakcji z kauczukiem. Specjalną uwagę zwrócono na fakt, iż punkty przejścia odmian alotropowych leżą w granicach zwykłych temperatur wulkanizacji; dowiedziono, że punktem przejścia odpowiada specjalna aktywność pierwiastka⁶⁾. Nie wyjaśniono jest jednak kwestia, jaka odmiana alotropowa siarki wchodzi w reakcję z kauczukiem; działanie kwiatu siarczanego zawierającego znaczną ilość siarki bezkształtnej (S_{μ}) nie różni się praktycznie od działania na kauczuk siarki krystalicznej, złożonej z odmiany lekkopłynnej (S_{λ} ⁷⁾. Być może, iż wpływ katalityczny przyspieszaczy wulkanizacji związany jest z pewnymi przemianami alotropowymi siarki, np. z przejściem w odmianę bezpostaciową (S_{μ} ⁸⁾ lub też w czynną siarkę bezkształtną (S_{π} ⁹⁾. Ogólnie przyjęty jest pogląd, iż siarka która reaguje z kauczukiem jest siarką atomową, być może powstającą jako produkt pewnych reakcji pośrednich, zachodzących w obecności przyspieszaczy¹⁰⁾. Następujące obserwacje składają się, między innymi, na pogląd przypisyjący własności wulkanizacyjne siarce atomowej, znajdujące się *in statu nascendi*:

wulkanizacja kauczuku przez kolejne działanie siarkowodoru i dwutlenku siarki¹¹⁾, prawdopodobnie związana z reakcją:



aktywność charakterystyczna dla siarki, będącej produktem reakcji:



własności wulkanizacyjne pewnych wielosiarczków nieorganicznych, jak wielosiarczków amonu i organicznych—skłonnych do odszczepiania siarki atomowej. Ozon wykazuje, jak wiadomo, zdolność do przyłączania się do wiązań etylenowych i do tworzenia t.zw. ozonidów; związki te są specjalnie ważne w chemii kauczuku, ponieważ systematyczne badania produktów hydrolizy ozonidu węglowodoru kauczukowego stanowią jedną z ważniejszych przesłanek dla teorii budowy kauczuku. Przypuszczano, że i siarka przyłącza się do kauczuku w formie tioozonu¹²⁾. Współczesny materiał doświadczalny nie wydaje się potwierdzać tych teorii.

Ilość związanej siarki przeliczona na 100 g kauczuku, czyli t.zw. współczynnik wulkanizacji (vulcanisation coefficient), wzrasta w miarę przedłużania czasu reakcji dążąc jako do granicy do ilości początkowej siarki; zmniejszanie się ilości niezwiązanej siarki, która przyłącza się do kauczuku, zauważyć się również daje w czasie przechowywania kauczuku zwulkanizowanego; szybkość reakcji jest oczywiście bardzo nieznaczna w tym wypadku. O ile reakcja wulkanizacji prowadzona jest w warunkach izotermicznych współczynnik wulkanizacji wzrasta w sposób ciągły; krzywa w układzie osi: współczynnik wulkanizacji/czas wulkanizacji nie wykazuje naogół punktów przegięcia ani punktów maksymalnych lub minimalnych. Własności fizyczne układu

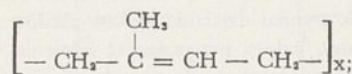
zmieniają się jednak w sposób złożony; funkcja określająca daną własność fizyczną (np. wytrzymałość kauczuku na naprężenie rozciągające, rozciągliwość, elastyczność, ścieralność itd.), w zależności od współczynnika wulkanizacji, wykazuje naogół jeden lub kilka punktów maksymalnych czy minimalnych; w technice mówi się z reguły o optymalnym czasie wulkanizacji, który odpowiada współczynnikowi wulkanizacji, przy którym dany układ osiąga maksimum pewnych własności fizycznych. Podkreślić należy fakt, iż współczynnik wulkanizacji określa jednoznacznie własności fizyczne tylko dla określonego układu i dla określonych warunków wulkanizacji. Dwa układy zawierające ściśle tę samą ilość siarki związanej i tę samą ilość siarki wolnej wykazywać mogą odmienne własności fizyczne, o ile wulkanizacja nie była prowadzona w tych samych warunkach, lub też o ile w układach znajdują się różne składniki jak np. różne przyspieszacze wulkanizacji.

Minimalny współczynnik wulkanizacji, któremu odpowiadają określone już zmiany fizyczne, charakterystyczne dla miękkiej gumy wulkanizowanej, wynosi wg. Bruniego około 0,1%; kauczuk zawierający po wulkanizacji więcej niż 8%—10% związanej siarki nie jest wysoce elastyczny, ani wytrzymały. Maksymalny współczynnik wulkanizacji przekroczyć może 47%; liczba ta odpowiada całkowitemu wysyceniu wiązań nienasyconych kauczuku¹³⁾.

Związki jakie tworzy kauczuk z siarką w czasie wulkanizacji są bardzo trwałe; oddzieleniu siarki, przez działanie środków jaknajbardziej energicznych jak alkaliów, miedzi magnezu itp. w temperaturach podwyższonych, towarzyszy zawsze daleko posunięta dezintegracja i rozkład kauczuku zwulkanizowanego. Ponadto siarka przechodzi do pewnych pochodnych chemicznych węglowodoru kauczukowego, jak np. do bromokauczuku¹⁴⁾. Tym nie mniej w latach ostatnich wykazano, iż kauczuk zwulkanizowany rozdzielić się daje na cały szereg frakcyj o różnej zawartości siarki¹⁵⁾.

2. Przemiany chemiczne i fizyko-chemiczne zachodzące podczas wulkanizacji; wpływ przyspieszaczy.

Węglowodór kauczukowy stanowi około 90% substancji zawartych w kauczuku surowym. Podstawowym elementem budowy tego związku są reszty izoprenu:



węglowodór kauczukowy jest związkiem nienasyconym na każdą grupę C_5H_8 wypada jedno wiązanie podwójne. Według szkoły Staudingera ilość reszt izoprenowych wchodzących w skład cząstki kauczuku jest bardzo znaczna; stanowi ona wielkość rzędu 1000—2000 jednostek. Łańcuch powstały przez polimeryzację cząstek izoprenu posiadać może niewysyczone jednostki wartościowości. Inne teorie przypisują cząstce kauczuku budowę pierścieniową. Znaczny ciężar cząsteczkowy kauczuku przypisywany jest w tym wypadku wytwarzaniu „micelli” lub grup cząstek związanych siłami Van der Waalsa. Węglowodór kauczukowy zdolny

¹³⁾ H. P. Stevens, W. H. Stevens. J. Soc. Chem. Ind. 48, 55T (1929)

¹⁴⁾ Alexander, Chem. Ztg. 34, 789 (1910)

¹⁵⁾ Midgley, Henne, Shepard, Renoll Rubber Chem. Tech. 7, 519 (1934); Williams, Paper 24th presented of the Rubber Technology Conference, London, May 23—25, 1938

⁶⁾ Hedvall, Larson, Kautschuk 13, 188 (1937)

⁷⁾ Iwiss, Thomas, J. Soc. Chem. Ind. 40, 48 T (1921)

⁸⁾ Dannenberg, Kautschuk, 3, 100, 128 (1921)

⁹⁾ Novellander, J. Phys. Chem. 34, 1873 (1930).

¹⁰⁾ T. Greness, The Accelerated Vulcanisation of Rubber, London, 1937, str. 12

¹¹⁾ Peachey, J. Soc. Chem. Ind. 40, 5, (1921)

¹²⁾ Erdmann, Ann. 362, 133, (1908); Kirchhoff, Kolloid—Z. 13, 49 (1913)

jest do reakcji chemicznych opartych na zmianie stopnia nienasyceńcia związku; zmiany stopnia polimeryzacji należą do tej grupy reakcji. Reakcje podstawienia wodorów kauczuku lub zmiana stopnia agregacji, „micelli” zachodzą teoretycznie bez zmiany stopnia nasycenia węglowodoru. Inne związki występujące w kauczuku surowym, jak substancje rozpuszczalne w acetonie tj. estry, wolne kwasy itd. oraz substancje zawierające azot, spokrewnione zapewne z białkami ulegają niewątpliwie przemianom chemicznym w warunkach wulkanizacji. Reakcje te jednak mają znaczenie drugorzędne i rzadziej obserwowane w czasie wulkanizacji związane są zasadniczo z węglowodorem kauczukowym, jako takim.

Wulkanizacja kauczuku przy użyciu siarki, jako reagentu wulkanizacyjnego zachodzi z reguły z reakcją przyłączenia siarki do wiązań nienasyconych węglowodoru: wykazano, iż wodorokauczuk otrzymany przez całkowite uwodornienie związku nie ulega wulkanizacji¹⁶; w pierwszym przybliżeniu ilość przyłączonej przy wulkanizacji siarki odpowiada stechiometrycznie zmniejszeniu stopnia nienasyceńcia¹⁷; wydaje się, że na ogół ilość związanej siarki jest wyższa niż przebiegająca równoległe zmiana nienasyceńcia; być może, skutkiem obecności w kauczuku surowym wspomnianych domieszek¹⁸; określenie stopnia nienasyceńcia kauczuku jest z powodów technicznych raczej niedokładne, to też zależność tego czynnika od ilości przyłączonej siarki określona być może tylko w pierwszym przybliżeniu.

Zauważono, iż między produktami gazowymi wywiązującymi się przy ogrzewaniu mieszanin kauczuku i siarki znajduje się między innymi siarkowódór¹⁹. Zjawisko to związane być może z odwadarniającym działaniem siarki jak i z ewentualnie przebiegającą reakcją podstawienia. Współczynnik wulkanizacji przekroczyć może wartość 47% odpowiadającą związkowi o wzorze sumarycznym C_5H_8S . Fakt ten świadczy również o ewentualnie przebiegającej reakcji podstawienia.

Rodzaj i natura związków, wytwarzających się pod działaniem siarki na węglowódór kauczukowy, nie zostały określone, mimo znacznej ilości pracy poświęconej temu zagadnieniu.

Według Meyera i Hoehenemsera²⁰ którzy opierali się na wyniku działania jodków alkilów na kauczuk zwulkanizowany, należy przypuszczać istnienie wiązań tioeterowych, które zdolne są do przechodzenia w pochodne sulfinowe, charakterystyczne dla tioeterów. Brown i Hauser²¹ podkreślają niespecyficzność tej reakcji, która może również zachodzić z siarką występującą w siarczkach i dwusiarczkach organicznych. Ciż sami autorzy odrzucają możliwość obecności grup tioalkoholowych w kauczuku zwulkanizowanym, nie podając jednak wyników doświadczeń na których oparty jest ten pogląd. Wydaje się nie ulegać wątpliwości, iż siarka przyłącza się w czasie wulkanizacji do wiązań podwójnych węglowodoru; nie jest wyjaśnione jednak, czy w rezultacie tej reakcji tworzą się np. pięcio-

członowe pierścienie heterocykliczne, czy też zachodzi proste przyłączenie siarki do wiązań podwójnych.

Zagadnienie budowy związków tworzących się w czasie wulkanizacji kauczuku próbowano rozwiązać na drodze fizyko-chemiczne. Stosunki kinetyczne w układzie podawane są na ogół w postaci krzywej w układzie osi: współczynnik wulkanizacji/czas wulkanizacji. W pewnych wypadkach szybkość wulkanizacji może być dla określonego początkowego stężenia siarki wielkością stałą, wzrastającą ze wzrostem początkowego stężenia reagentu wulkanizacyjnego²²). W tych wypadkach, wspomnianej wyżej zależności współczynnika wulkanizacji od czasu wulkanizacji odpowiada geometrycznie linia prosta. Zwiększenie początkowego stężenia siarki²³) a także obecność przyspieszaczy powoduje zmiany w stosunkach kinetycznych²⁴). Obserwowany wówczas gwałtowny spadek szybkości reakcji może być wytłumaczony przyszczeniem rozkładu przyspieszacza. Na ogół biorąc, w zależności od warunków początkowych, krzywe w układzie: współczynnik wulkanizacji/czas wulkanizacji zaliczyć można do trzech typów zasadniczych: w mieszaninach zawierających przyspieszacze i niewielkie stosunkowo stężenie początkowe siarki—krzywa dąży asymptotycznie do współczynnika wulkanizacji równego początkowej ilości siarki, przy czym szybkość reakcji spada początkowo powoli, po przyłączeniu zaś części siarki—szybko; w mieszaninach zawierających około 10% siarki, omawianej funkcji odpowiada linia prosta aż do chwili, w której stężenie siarki niezwiązanej odpowiada nieznacznemu tylko ułamkowi stężenia początkowego. Wówczas szybkość reakcji spada gwałtownie i omawiana funkcja dąży asymptotycznie do początkowego stężenia siarki; w mieszaninach zawierających znaczne stężenie początkowe siarki krzywa reakcji posiada kształt litery S. W tym wypadku szybkość reakcji wzrasta do pewnego maksimum, po którym następuje stopniowe jej obniżenie. Dodać należy, że krzywa typu II-go, gdy nie brać pod uwagę jej górnej części, odpowiada reakcji rzędu zerowego (niezależnej od stężenia reagentów). Krzywa typu III-go jest charakterystyczna dla reakcji autokatalitycznych. Streszczona tu systematyka warunków kinetycznych wulkanizacji podana została przez Lewisa, Squiresa i Nottinge'a²⁵). Wspomnieć należy także o pracy Z. Karpińskiego²⁶) który zakłada, iż szybkość wulkanizacji jest w każdej chwili proporcjonalna do stężenia wolnej siarki; wydaje się, że założenie to jest niezbyt ogólne.

Zmianę szybkości wulkanizacji w zależności od temperatury podaje się jako współczynnik temperaturowy wulkanizacji (the temperature coefficient of vulcanisation), to znaczy jako liczbę, przez którą należy pomnożyć czas wulkanizacji przy obniżeniu temperatury o 10°, aby otrzymać kauczuk o tym samym stopniu wulkanizacji. Wyniki otrzymane wahają się w dość szerokich granicach, w zależności od układu badanego, granic temperatur pomiaru i od branych pod uwagę własności kauczuku mających określać ten sam stopień wulkanizacji. Bierze się więc tu pod uwagę ilość związanej siarki, lub pewne własności fizyczne, jak np. wydłu-

¹⁶) Staudinger, Fritsch. *Helv. Chim. Act.* **5**, 785 (1922)

¹⁸) Wrück, *Diss. Drezno*, 1915

¹⁹) Brown, Hauser, *Ind. Eng. Chem.* **30**, 1291 (1938)

²⁰) Perks, *J. Soc. Chem. Ind.* **45**, 142T (1926)

²¹) *Helv. Chim. Acta*, **18**, 1061 (1935)

²²) l. c.

²³) Spence, Young, *Kolloid-Z.*, **11**, 28 (1912)

²⁴) Skellon, *Kolloid-Z.* **14**, 96 (1914)

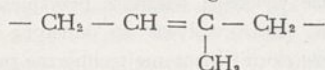
²⁵) Whitby, Simmons, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 931 (1925); Hardmann, White, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1037 (1927)

²⁶) *Ind. Eng. Chem.* **29**, 1135 (1937)

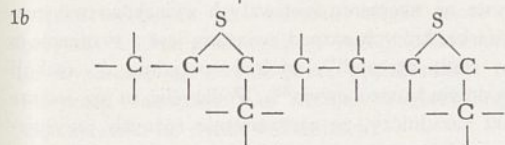
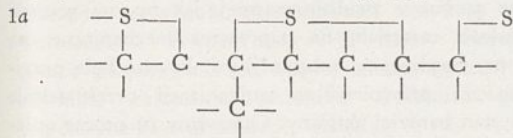
²⁷) *Przemysł chem.* **22**, 8 (1938)

żenie przy określonym naprężeniu rozciągającym²⁷). Współczynnik temperaturowy wulkanizacji waha się w granicach: 1,9—2,8, a zatem odpowiada wartości ustalonej przez Van't Hoffa dla reakcyj chemicznych przebiegających w temperaturach niezbyt wysokich. Podane powyżej wyniki studiów warunków kinetycznych reakcji wulkanizacji nie mogą służyć za podstawę do określenia zachodzących przemian; wydaje się jednak jasnym, iż wulkanizacja jest wynikiem kilku jednocześnie przebiegających reakcyj, których kierunek zależy między innymi od składu mieszaniny wulkanizowanej. Również wyniki badań termodynamicznych, ze względu na wielorakość przemian mających miejsce w czasie wulkanizacji nie wyświełają należyście tego procesu. Zastosowanie prawa Hessa i pierwszej zasady termodynamiki przy studiach teoretycznych sumarycznych efektów cieplnych, lub też wyników otrzymanych drogą pośrednią (przez spalanie mieszanin kauczuku surowego z siarką i odpowiednich mieszanek zwulkanizowanych) natrafiają na znaczne trudności, chociażby ze względu na ilość składników układów rozpatrywanych. Dodać należy, że wulkanizacja kauczuku związana jest naogół z dodatnim sumarycznym efektem cieplnym; w mieszaninach o niewielkim początkowym stężeniu siarki ilość ciepła wyzwalanego jest nieznaczna²⁸). Według wyników pewnych prac Blake'a²⁹) sumaryczny efekt cieplny przy tworzeniu się miękkiej gumy zwulkanizowanej ma być nawet równy zeru. Wyniki te jednak nie zostały potwierdzone przez dalsze badania prowadzone przez tegoż autora³⁰) i być może oparte zostały na mylnej interpretacji danych liczbowych, jak to wskazali Lewis i współpracownicy³¹). Tworzenie się ebonitu związane jest ze znacznym dodatnim efektem cieplnym.

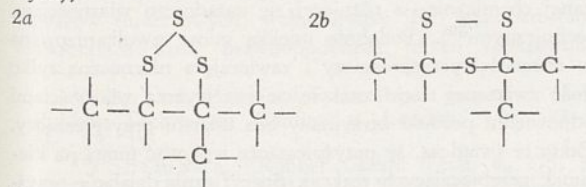
Gdy wziąć pod uwagę podstawowy element budowy cząstki węglowodoru kauczukowego:



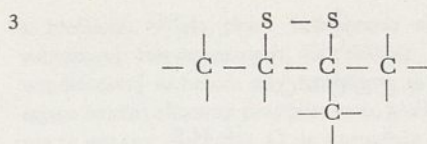
i rozważyć jakie są możliwości reakcji z siarką, to dojść można między innymi do schematów następujących:



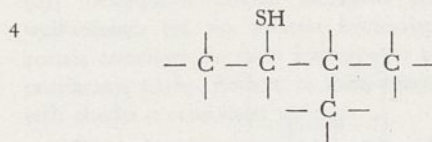
(wytwarzanie wewnątrzcząsteczkowych „mostków” siarkowych);



(tworzenie tioozonidów lub izotioozonidów)

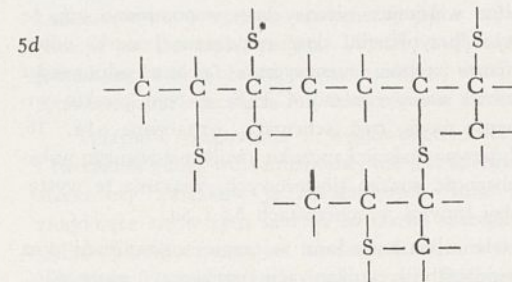
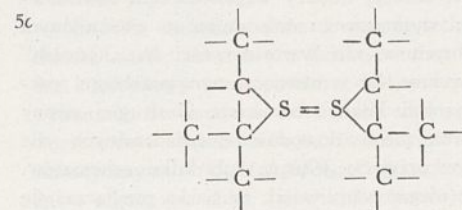
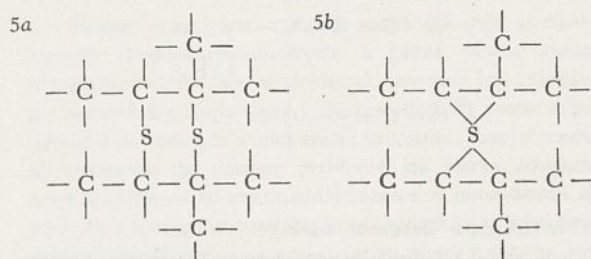


(tworzenie dwusiarczków)

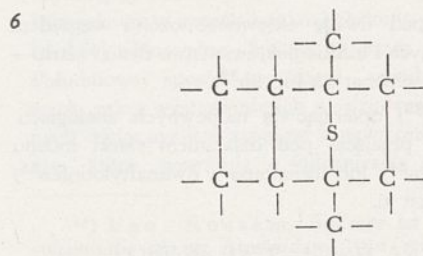


(tworzenie reszt merkapto—)

Jeśli chodzi o możliwości reakcyj w które wchodzi więcej niż jedna cząstka węglowodoru, to odpowiadają im między innymi schematy następujące:



(tworzenie międzycząsteczkowych „mostków” siarkowych)



(tworzenie międzycząsteczkowych „mostków” siarkowych i kondensacja)

²⁷) Eliel, Trans. Inst. Rubber Ind. 12, 161 (1936).

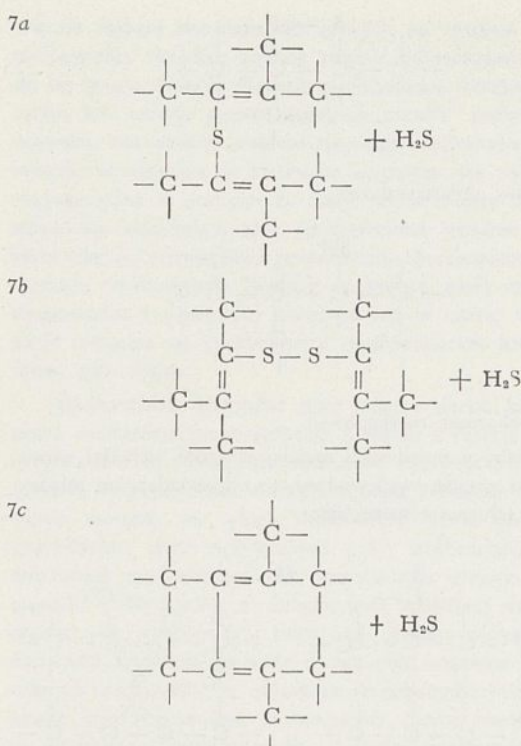
²⁸) Perks. J. Soc. Chem. Ind. 45, 142T (1926);

Toyabe. Rubber Chem. Tech. 3, 384 (1930)

²⁹) Ind. Eng. Chem. 22, 741 (1930)

³⁰) Ind. Eng. Chem. 26, 1283 (1934)

³¹)



(odwrotnością działania siarki).

Podane wyżej schematy nie wyczerpują bynajmniej wszystkich możliwości reakcji między węglowodorem kauczukowym a siarką; wystarczy tu wspomnieć o ewentualnym wysyceniu wolnych wiązań wartościowości na „końcach” cząstek węglowodoru, lub o równoczesnym przebiegu reakcji odpowiadających kilku schematom. Z drugiej strony brakuje wystarczających dowodów doświadczalnych dla bezwarunkowego przyjęcia jednego lub kilku schematów. Wydaje się nie ulegać wątpliwości, że siarka przyłącza się może do wiązań podwójnych w ten sposób, iż każdy atom wysyca jedno wiązanie nienasycone; wspomniano już, że w pierwszym przybliżeniu ilość przyłączonej siarki odpowiada zmianie stopnia nienasyceń; ebonit odpowiadać może wzorowi sumarycznemu C_6H_8S . Z tego punktu widzenia słuszne mogą być schematy oznaczone 1a, 1b, 5a, 5c, 5d; pewne reakcje kauczuku zwulkanizowanego wskazują na obecność wiązań tieterowych; wiązania te występują między innymi w schematach 5a i 5d.

Wydzielanie siarkowodoru w czasie wulkanizacji oraz fakt, że współczynnik wulkanizacji przekroczyć może 47% (odpowiadające wzorowi sumarycznemu C_6H_8S) mogą być podstawą dla wysunięcia przypuszczeń, którym odpowiadają schematy 7a, 7b i 7c.

Gdy wziąć pod uwagę aktywność ozonu względem wiązań nienasyconych i bliskie pokrewieństwo tlenu i siarki—przyjmując można schemat 2a lub 2b³²⁾.

Von Rossem³³⁾ opierając się na pewnych analogiach a mianowicie na przejściu pod działaniem siarki indenu w dwuindenotiofen³⁴⁾ lub acenaftenu w dwunaftyliotiofen³⁵⁾ przewiduje schemat 6.

Wytwarzanie grup merkapto- (według schematu 4), teoretycznie również możliwe, jest odrzucone na zasadzie nieopublikowanych jeszcze doświadczeń Browna i Hausera³⁶⁾.

Pewne cechy kauczuku zwulkanizowanego, jak niezdolność do przechodzenia do roztworu wskazywać mogą na fakt „przestrzennego” rozkładu wytwarzających się wiązań³⁷⁾.

Z tego co zostało tu powiedziane wynika, iż zagadnienie określenia chemizmu wiązania siarki z węglowodorem kauczukowym jest nadal otwarte; znaczna ilość pracy doświadczalnej poświęconej jego rozwiązaniu wskazała w pierwszym rzędzie na złożoność panujących tu stosunków. W chwili obecnej brakuje dostatecznie ważkich dowodów aby bezwarunkowo przyjąć jeden lub kilka przytoczonych wyżej schematów, jako roboczą teorię wulkanizacji. Z drugiej strony niewykluczone są inne koncepcje, również oparte na klasycznej chemii organicznej, które mogłyby służyć do wytłumaczenia obserwowanych tu zjawisk.

Przewidywać należy, że w wyższych temperaturach nienasycony węglowodór kauczukowy podlegać będzie pewnym zmianom stopnia polimeryzacji lub agregacji, na kierunek których wpływać może obecność reagentów wulkanizacyjnych. Tak np. ogrzewanie kauczuku surowego, a zwłaszcza kauczuku zmastykowanego w obecności tlenu powietrza prowadzi do depolimeryzacji lub dezagregacji związku. Specjalne znaczenie w tym względzie przypisywane jest t. zw. przyspieszaczom wulkanizacji. Słów parę rzec trzeba o tych związkach, których doniosłe znaczenie potwierdza między innymi fakt, że współczesny przemysł kauczukowy opiera wszystkie niemal techniczne procesy wulkanizacji na szerokim ich stosowaniu. Przyspieszacze wulkanizacji są to substancje należące do najróżniejszych grup związków organicznych. Wszystkie wykazują własność przyspieszania reakcji wulkanizacji w sensie wpływu na kinetykę przyłączania siarki do węglowodoru. Znaczenie techniczne przyspieszaczy polega nie tylko na skróceniu czasu wulkanizacji przy ich użyciu, ale także i na całym szeregu cennych własności, które nadawane są gumie zwulkanizowanej, jak np. na wyższej wytrzymałości materiału na naprężenia mechaniczne, na zwiększonej trwałości tej substancji itd. Powszechnie przyjmuje się, że przyspieszacze wulkanizacji przekształcają siarkę w stan bardziej aktywny. Omawiany tu proces opierać się może na tworzeniu nietrwałych związków przyspieszaczy z siarką, których rozpad związany jest z tworzeniem siarki „in statu nascendi”, zdolnej specjalnie do reakcji z węglowodorem kauczukowym³⁸⁾. Podkreślić tu raz jeszcze należy fakt zasadniczy, że zastosowanie różnych przyspieszaczy prowadzić może do otrzymania gumy zwulkanizowanej zawierającej w przybliżeniu tę samą ilość siarki związanej chemicznie—a różniącej się zasadniczo własnościami technicznymi³⁹⁾. Podobnie miękka guma zwulkanizowana w obecności przyspieszaczy i zawierająca nieznaczną tylko ilość związanej siarki znakomicie przewyższa własnościami odpowiedni produkt otrzymany bez udziału przyspieszaczy. Fakty te świadczą, że przyspieszacze wpływać mogą na kierunek przebiegających reakcji. Specyficznie działanie przyspieszaczy na reakcję wulkanizacji związane jest zapewne z wpływem substancji tych na węglowodór kauczukowy;

³²⁾ Kirchhof Hollaid—Z. 13, 49, 1913.

³³⁾ India-Rubber J. 92, 845 (1936)

³⁴⁾ Friedmann, Ber. 49, 50, 1551 (1915)

³⁵⁾ Dziewoński, Ber. 36, 965, 3768 (1903)

³⁶⁾ Brown i Hauzer l. c.

³⁷⁾ Lindmayer. India-Rubber J. 82, 218, 249 (1931)

³⁸⁾ T. Grenness l. c.

³⁹⁾ Hardmann, White l. c.

w sensie zmiany stopnia polimeryzacji lub agregacji, kierunek zmian obserwowanych zależy od stosowanego przyspieszacza i od warunków doświadczenia. Tak na przykład większość przyspieszaczy zwiększa plastyczność kauczuku przy przygotowaniu mieszanin na walcach. Zaobserwowano jednak, że np. p-nitrozodwumetyloaniolina zmniejsza plastyczność kauczuku w czasie mieszania na walcach, o ile temperatura mastykowanego kauczuku jest dostatecznie wysoka⁴⁰). W roztworach kauczuku obecność pewnych przyspieszaczy wpływa na lepkość roztworu w kierunku mniej lub więcej szybkiego jej obniżenia⁴¹). Podobnie roztwory pewnych przyspieszaczy wpływać mogą na przejście w stan rozproszony spęczniałego gelu zwulkanizowanej gumy miękkiej⁴²). Z drugiej strony pewne przyspieszacze wytrącają gel kauczuku z roztworu węglowodoru i siarki⁴³). Dowiedziono też, że obecność przyspieszaczy spowodować może przejście w stan gelu pewnych nienasyconych olejów zawierających niewielki procent siarki⁴⁴).

Dalej, stwierdzono wzrost wytrzymałości na naprężenia rozciągające kauczuku zwulkanizowanego, z którego usunięta została wolna siarka, o ile materiał taki zmieszany zostanie z odpowiednimi przyspieszaczami i o ile zachowane będą pewne warunki termiczne⁴⁵). Być może, że zmiany stopnia agregacji czy polimeryzacji węglowodoru kauczukowego mają doniosłe znaczenie w procesie wulkanizacji, przy czym charakterystyka fizyczna gumy zwulkanizowanej wskazuje na podwyższenie stopnia polimeryzacji (czy agregacji) następujące w wyniku tego procesu. Niezależnie od wspomnianych tu wpływów przyspieszaczy na węglowódor kauczukowy spodziewać się można, że same reagenty wulkanizacyjne mogą być katalizatorami w przebiegających w czasie wulkanizacji zmianach stopnia polimeryzacji kauczuku. Siarka⁴⁶) a także pewne dwuazotaminowizwiązki wpływają pozytywnie na polimeryzację butadienów. Z drugiej strony substancje te są reagentami wulkanizacyjnymi⁴⁷). Mimo przytoczonych tu dowodów jest nadal kwestią otwartą, w jakim stopniu zmiany stopnia polimeryzacji w sensie wysycenia pierwszorzędnych wiązań wartościowości wpływają na reakcję wulkanizacji. Pewne obserwacje natury fizycznej, jak prosta proporcjonalność między zmianą gęstości i współczynnika załamania kauczuku wulkanizowanego oraz współczynnika wulkanizacji, wskazują, iż nie więcej niż 1% wiązań nienasyconych kauczuku ulegać może wysyceniu przy ewentualnie przebiegającej reakcji polimeryzacji. Fakty te wysuwane są zwykle przez przeciwników teorii polimeryzacji kauczuku jako dowód drugorzędny wpływu tego zjawiska na wynik wulkanizacji.

Kauczuk surowy zawiera, jak wiadomo, cały szereg domieszek jak substancje rozpuszczalne w acetonie (estry kwasów tłuszczowych, wolne kwasy itd.) oraz substancje zawierające azot, prawdopodobnie blisko spokrewnione

z białkami. Wiele pracy poświęcono określeniu wpływu substancji towarzyszących na reakcję wulkanizacji. We współczesnej technice, gdy stosowane są mieszanki zawierające bardzo aktywne przyspieszacze wulkanizacji zagadnienie to jest bez znaczenia. O ile stosuje się jednak mieszaniny kauczuku i siarki tylko substancje towarzyszące mają słaby wpływ przyspieszający⁴⁸). Domieszki kauczuku ulegają niewątpliwie całemu szeregowi przemian w czasie wulkanizacji; tak np. związki zawierające azot rozłożone zostają częściowo do amin i amoniaku; kwasy nienasycone przyłączają siarkę. Zmiany te mają znaczenie drogorzędne, jeśli chodzi o całokształt procesu.

To co zostało tu powiedziane o układach: kauczuk—siarka, nie wyczerpuje bynajmniej całości znanego materiału doświadczalnego. Jest to raczej krótkie streszczenie obserwacji, jak się wydaje, jaknajbardziej istotnych i dających się utrzymać w świetle współczesnej krytyki.

O układach: kauczuk i inne niż siarka reagenty wulkanizacyjne

Pewne organiczne związki siarki jak np. pochodne kwasów dwutiokarbaminowych, a także pewne związki nieorganiczne, jak np. wielosiarczki amonu, lub mieszanina bezwodnika siarkowego i siarkowodoru⁴⁹) znane są jako czynniki powodujące wulkanizację kauczuku. Przyjąć można, że substancje te działają podobnie jak siarka zmieszana z kauczukiem—i że ewentualnie różnice w notowanych zjawiskach, a specjalnie duża aktywność związków tu wspomnianych związana jest z czynnym (atomowym?) stanem siarki odszczepianej podczas wulkanizacji.

Do lat ostatnich duże znaczenie techniczne posiada chlorek siarki; związek ten działa energicznie na węglowódor kauczukowy w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej. Stwierdzono, że chlorek siarki przyłącza się do węglowodoru kauczukowego, tworząc związek o wzorze sumarycznym $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$; związek ten względnie łatwo odszczepia chlor (jako chlorowódor). Chlorek siarki wiąże się prawdopodobnie z niewysyconym węglowodorem kauczukowym w sposób analogiczny jak z etylenem, przy reakcji powstawania iperytu. Wynik wulkanizacji zależy jednak zapewne także od pewnych reakcji wtórnych w których specjalne znaczenie ma odszczepiana siarka atomowa.

Własność reagowania z węglowodorem kauczukowym i tworzenia gumy wulkanizowanej nie jest specyficzną cechą siarki czy związków ją zawierających. Inne pierwiastki, znajdujące się w tym samym co siarka szeregu pionowym układu periodycznego, jak tlen, selen, tellur wykazują własności mniej lub więcej analogiczne. Różnice notowane związane są niewątpliwie z ogólną charakterystyką chemiczną wspomnianych ciał prostych. A więc tlen, który jest czynniejszy chemicznie niż siarka, atakuje węglowódor kauczukowy w sposób bardziej złożony, powodując zjawiska bardziej różnorodne. Stosowany przez tubylców Ameryki Południowej sposób utrwalania przedmiotów kauczukowych, przez wystawianie ich na działanie promieni słonecznych, związany jest zapewne z pewnymi reakcjami utlenienia, które powodują „wulkanizację powierzchniową”⁵⁰

⁴⁰) Busse, Preprint of the Paper presented of the Rubber Technology Conference London, May 23—25 Nr. 23, 11

⁴¹) Shimada, Rubber Chem. Tech. 6, 273, 396 (1933), 8, 73 (1936); Le Blanc, Kröger, Z. Elektroch. 27, 335 (1921)

⁴²) Williams, Ind. Eng. Chem. 25, 1190 (1934)

⁴³) Thioulet, Rubber Chem. Tech. 5, 296 (1932)

⁴⁴) Whitby, Trans. Inst. Rubber Ind. 6, 31 (1930)

⁴⁵) H. P. Stevens, W. H. Stevens, J. Soc. Chem. Ind., 51, 44T (1932)

⁴⁶) Bayer F., pat. franc. 434989 (1911)

⁴⁷) Levi, Rubber Chem. Tech. 10, 4701(1937)

⁴⁸) Van Rossem, Bijdrage tot de kennis van net vulkanisatie process, Amsterdam, 1916, str. 125; Stevens, Kolloid-Z. 14, 91 (1914); Beadle, Stevens, Kolloid-Z. 11, 61 (1912)

⁴⁹) Peachey, Shipsey, J. Soc. Chem. 40, 5 (1921)

⁵⁰) Porrit, India-Rubber J. 60, 1159 (1920)

Selen, jako następny przedstawiciel tlenowców, o mniejszej niż tlen aktywności chemicznej wchodzi w reakcję z kauczukiem tylko w obecności przyśpieszaczy⁵¹⁾, stosowany jest nawet w technice w mieszaninach z siarką; materiał zwulkanizowany posiada pewne cenne własności, jak np. nieznaną ścieralność. Wreszcie pewne związki telluru z chlorowcami wywołują mogą zjawiska zbliżone do wulkanizacji w roztworach kauczuku.

Duże zainteresowanie teoretyczne wywołało odkrycie, że cały szereg związków, których wspólną cechą chemiczną są własności utleniające może powodować w odpowiednich warunkach wulkanizację kauczuku. Do związków takich należą pewne nitropochodne organiczne, jak nitrobenzen, meta-dwu i symetryczny trójnitrobenzen, kwas pikrynowy, chlorek pikrylu itd. Ostatnie lata wykazały, że własności związków nitrowych zależą w bardzo wysokiej mierze od domieszek zawartych w kauczuku wulkanizowanym, lub pewnych substancji dodanych. Ta okoliczność była niewątpliwie jednym z powodów rozbieżności w wynikach prac Ostromislenskigo i innych badaczy opracowujących tę samą dziedzinę. Ostromislenski⁵²⁾ opisał wysoką wartość techniczną mieszanek zwulkanizowanych w obecności nitrozwiązków. Według wyników innych prac⁵³⁾, mieszaniki takie ulegają szybkiemu samorzutnemu rozkładowi i proces wulkanizacji przebiega tylko w obecności tlenu ołowianego lub innych odpowiednich katalizatorów reakcji. Pewne światło na mechanizm zachodzących tu przemian rzucają prace lat ostatnich; studium kinetyki reakcji⁵⁴⁾ było podstawą teorii o tworzeniu się związku addytywnego węglowodoru kauczukowego i m-dwunitrobenzenu; według nowszych jeszcze poglądów⁵⁵⁾ m-dwunitrobenzen ulega redukcji do azoksy- i azozwiązków, częściowo zaś zostaje związany z kauczukiem. Obecność wody „in statu nascendi” jest czynnikiem katalizującym reakcję; w końcu, w warunkach odpowiednich wytwarza się pod działaniem nitrozwiązków substancja zbliżona do ebonitu. Naogół biorąc, sądzono, że wytwarzanie ebonitu jest specyficzną własnością siarki. Nadtlenki organiczne z nadtlenkiem benzoilu na czele należą również do grupy związków utleniających, wykazujących własności wulkanizacyjne. Cechą charakterystyczną gumy zwulkanizowanej w obecności nadtlenu jest zdolność do samorzutnego niszczenia i rozkładu, co związane jest z dalszymi reakcjami utlenienia. Według Van Rossema i współpracowników⁵⁶⁾, wynikiem wulkanizacji kauczuku przy użyciu nadtlenu benzoilu jest odwodornienie i kondensacja cząstek węglowodoru. Nadtlenek benzoilu zostaje zredukowany do kwasu benzooesowego. Własności katalityczne nadtlenu w odniesieniu do reakcji polimeryzacji butadienów są podstawą przypuszczeń o analogicz-

nym ich wpływie na węglowódor kauczukowy⁵⁷⁾. Utlenienie węglowodoru kauczukowego do polihydroksykauczuku i estryfikacja tego związku przy udziale kwasu benzooesowego jest również jedną z przemian tu zaobserwowanych⁵⁸⁾. Ostromislenski biorąc pod uwagę wynik reakcji nadtlenu benzoilu z amilenem, prowadzącej do tlenu dwumilenu wysuwa pogląd, że wytwarzanie „mostków tlenowych” między cząsteczkami węglowodoru jest podstawą wulkanizacji w obecności nadtlenu organicznych. Aczkolwiek praca Van Rossema jest klasyczną, jeśli chodzi o omawianą dziedzinę wulkanizacyjną wpływu nadtlenu, i inne koncepcje tu wspomniane powinny być brane pod uwagę. Raz jeszcze, podobnie jak w odniesieniu do układów zawierających siarkę, złożoność zaobserwowanych zjawisk nie pozwala ująć procesu w jedną formułę roboczą. Chlorowcopodstawione parabenzoichinony zaliczane są również do utleniających reagentów wulkanizacyjnych. I w tym wypadku zachodzi prawdopodobnie cały szereg reakcji, jak odwodornianie węglowodoru kauczukowego, przyłączanie chlorowców do wiązań podwójnych i redukcja chinonów do odpowiednich hydrochinonów.

Dalsze wyliczanie związków wykazujących własności wulkanizacyjne przekroczyłoby ramy niniejszego referatu. Wspomnieć tu jednak raz jeszcze należy o aktywności p-aminoazozwiązków⁵⁹⁾ a także o specjalnym wpływie na roztwory kauczuku związków magnezooorganicznych, które jak się okazuje atakują grupy hydroksylowe utworzone przy poprzednim częściowym utlenieniu węglowodoru. Szczegół ten jest ciekawy, ponieważ stanowi podstawę poglądów, że wytworzenie grupy biegunowej w cząstce węglowodoru kauczukowego poprzedza właściwą wulkanizację.

O teoriach wulkanizacji.

Duża różnorodność i złożoność zjawisk notowanych w czasie wulkanizacji, specjalne koloidalne własności omawianych układów, a także krótki bardzo okres rozwoju chemii organicznej substancji wysoko spolimeryzowanych—należą zapewne do głównych przyczyn, które stanęły na przeszkodzie w zbudowaniu ogólnej, roboczej teorii wulkanizacji. Ilość proponowanych wyjaśnień jest bardzo znaczna i już sam fakt ten wskazuje na trudność zagadnienia.

Poruszone tu zostaną poglądy współczesne, które nie stoją naogół w kolizji ze znanymi faktami; koncepcje mające znaczenie historyczne nie będą wspomniane. Przyjęty zostanie formalny raczej podział na teorie oparte głównie na przesłankach chemii koloidalnej oraz na teorie oparte w zasadzie na chemii organicznej; rzecz jasna, że obie te dziedziny zajął się ściśle, gdy chodzi o ujęcie zjawisk obserwowanych w układach: kauczuk—reagenty wulkanizacyjne. Ostateczne wyjaśnienie wulkanizacji oparte być musi na harmonijnym połączeniu obu schematów: fizyko-chemii układów koloidalnych i chemii organicznej. W danej chwili, gdy niewyjaśniona jest jeszcze ostatecznie budowa cząstki węglowodoru kauczukowego i gdy brakuje ogólnej teorii działania przyśpieszaczy, zjawisko wulkanizacji nie zostało ujęte jeszcze w sposób syntetyczny.

Współczesne teorie fizyko-chemiczne nie wykluczają możliwości pewnych reakcji chemicznych zachodzących

⁵¹⁾ Boggs, J. Ind. Eng. Chem. 10, 117 (1918)

⁵²⁾ J. Russ. Phys. Chem. Soc. 47, 1462 (1915); India-Rubber World 80, 55 (1929)

⁵³⁾ Porritt, J. Soc. Chem. Ind. 35, 986 (1916); Stevens, J. Soc. Chem. Ind. 36, 107 (1917); Bunschotten Kolloid-Z, 23, 25 (1918)

⁵⁴⁾ Blake Ind. Eng. Chem. 22, 7 (1930)

⁵⁵⁾ Wright, Davies, Trans. Inst. Rubber Ind. 13, 251 (1937) Wright, Trans. Inst. Rubber Ind. 11, 183 (1936)

⁵⁶⁾ Van Rossem, Dekker, Pravirodipoero, Rubber Chem. Tech. 5, 97 (1923)

⁵⁷⁾ Van Rossem, l. c. Whitby, Trans. Inst. Rubber Ind., 5, 184 (1929) 6, 40 (1930)

⁵⁸⁾ Bock, Kautschuk, 7, 224 (1931)

⁵⁹⁾ Levi, l. c.

w czasie wulkanizacji. Reakcje te jednak uważane są za zjawiska drugorzędne, główny zaś nacisk kładziony jest na ewentualny wzrost stopnia agregacji *micelli* kauczuku, a także na pewne zjawiska natury powierzchniowej, jak adsorpcja zachodząca między fazami w układzie. Podkreślana tu jest z reguły wspomniana wyżej rozbieżność między ilością przyłączonej siarki, a własnościami kauczuku zwulkanizowanego. Teorie koloidalne uzasadniają własności kauczuku zwulkanizowanego wielofazową budową układu: węglowodór kauczukowy niezmienny chemicznie, o ewentualnie wyższym stopniu agregacji związany ma być koloidalnie lub zaadsorbowany przez reagent wulkanizacyjny, jako taki, lub przez związek chemiczny reagentu wulkanizacyjnego i węglowodoru. Z tego punktu widzenia reakcja chemiczna między kauczukiem a reagentem wulkanizacyjnym może mieć znaczenie drugorzędne; zjawiskiem zasadniczym jest powstanie związku koloidalnego między fazą rozproszoną i węglowodorem kauczukowym. W pierwszym rzędzie wymienić tu należy teorię Twissa⁶⁰⁾, który przyjmuje, że produkt przyłączenia siarki do wiązań nienasyconych kauczuku wiąże się koloidalnie z resztą niezmiennego węglowodoru, co jest właściwą przyczyną wulkanizacji. Zbliżony pogląd wypowiada Ostromislenski⁶¹⁾, który bierze pod uwagę reakcję częściowego utlenienia węglowodoru kauczukowego jako przyczynę powstawania własności adsorpcyjnych *micelli*; następujący proces koloidalny wiązania niezmiennego węglowodoru przez silnie rozproszony produkt reakcji chemicznej jest według Ostromislenskiego podstawą zmian obserwowanych w czasie wulkanizacji. Stanowisko podobne do Twissa i Ostromislenskiego zajmują H. P. Stevens i W. H. Stevens⁶²⁾ Williams⁶³⁾ zakłada, że wulkanizacja jest wynikiem zmian koloidalnych zachodzących w *micelli* węglowodoru kauczukowego. Kauczuk surowy znajdować się ma według Williamsa w stanie równowagi nietrwałej; chemicznie związanie reagenta wulkanizacyjnego powodujące zjawienie się grup polarnych *micelli* kauczuku narusza równowagę układu; rezultatem jest dezagregacja *micelli* i utworzenie jednostek koloidalnych specjalnie aktywnych, które wiążąc się ze sobą podwyższają stopień agregacji układu, który jednocześnie przechodzi w stan równowagi trwałej, odpowiadającej kauczukowi zwulkanizowanemu; Williams zaobserwował, że o ile kauczuk zwulkanizowany przeprowadzony zostanie w stan zolu przez *peptyzację* przy pomocy piperydiny, to rozdzielić go można na cały szereg frakcyj przez odpowiednie działanie alkoholu; rozkład związanej chemicznie siarki w poszczególnych frakcjach nie zależy od własności materiału zwulkanizowanego, ani też od początkowej ilości związanej siarki. Ponadto odparowanie rozpuszczalnika z utworzonego zolu prowadzi do utworzenia błon kauczuku o wysokich własnościach mechanicznych materiału zwulkanizowanego. Fakty te wskazują według Williamsa⁶⁴⁾ na drugorzędne znaczenie chemicznie związanej siarki i na możliwość odbudowy materiału zwulkanizowanego bez udziału pierwszorzędnych jednostek wartościowości.

Teorie wulkanizacji oparte na chemii organicznej ujęte być mogą częściowo przy pomocy schematów przedstawionych na str. 185 i 186. Wspomnieć tu należy o przybliżonej zależności między współczynnikiem wulkanizacji a zmianą stopnia nienasyżenia, a także o metodzie Meyera i Hochemsera⁶⁵⁾ określania wiązań tioeterowych w kauczuku wulkanizowanym. Obecność „mostków” siarkowych między cząstkami kauczuku i założenie o ich specjalnym rozkładzie przestrzennym jest trzonem teorii Lindmeyera⁶⁶⁾. Lindmeyer przewiduje dwa rodzaje reakcji wysycenia wiązań podwójnych, a także kondensację w myśl schematu 7 (str. 186). Garvey i Thompson⁶⁷⁾, biorąc pod uwagę brak zależności między własnościami fizycznymi i mechanicznymi kauczuku zwulkanizowanego a współczynnikiem wulkanizacji, którego zmiana odpowiada jednak w pierwszym przybliżeniu zmianie stopnia nienasyżenia węglowodoru przyjmują możliwość dwóch reakcji przebiegających równolegle w czasie wulkanizacji: jedna z tych reakcji polegać ma na przyłączaniu siarki do wiązań podwójnych, druga zaś—ma nie wpływać na stopień nienasyżenia. Własności kauczuku zwulkanizowanego zależą od stosunku produktów obu reakcji chemicznych. Boggs i Blake⁶⁸⁾ również wysuwają koncepcję dwóch reakcji chemicznych, które zachodzić mogą w czasie wulkanizacji. Wychodząc z założenia dwóch rodzajów wiązań nienasyconych obecnych w cząstce węglowodoru, zakładają oni, że w zależności od wysycanych wiązań podwójnych przyłączenie siarki prowadzić może do miękkiej gumy zwulkanizowanej lub do ebonitu. Część dowodów doświadczalnych, na krótkich oparli się Boggs i Blake, jak np. charakterystyka termochemiczna układu: kauczuk—siarka jest według badań nowszych nie do przyjęcia. Hauser⁶⁹⁾ oraz Whitby⁷⁰⁾ biorą pod uwagę podwyższenie stopnia polimeryzacji węglowodoru kauczukowego, jako zasadniczą przyczynę wulkanizacji. Pogląd ten jest, być może całkowicie uzasadniony w odniesieniu do tzw. wulkanizacji pewnych gatunków kauczuku syntetycznego (opartych na chlorobutadienie); jeśli chodzi jednak o kauczuk naturalny to takie ujęcie zagadnienia wulkanizacji wydaje się być zbyt jednostronne. Bardzo trafną analizę wulkanizacji z punktu widzenia chemii organicznej oraz cały szereg poglądów oryginalnych podał niedawno Van Rossem⁸¹⁾.

Wspomniane powyżej teorie wulkanizacji potraktowane zostały bardzo szkieletowo; żadna nie obejmuje wszystkich zjawisk związanych z wulkanizacją. Wydaje się, że wulkanizacja kauczuku naturalnego należy do tej kategorii procesów technologicznych, które są znakomicie opracowane praktycznie, dla których jednak nie udało się jeszcze znaleźć pewnego gruntu teoretycznego. Nie należy jednak sądzić, że badania i prace poświęcone wyjaśnieniu wulkanizacji mają tylko znaczenie akademickie. Przynoszą one niewątpliwie lepsze opanowanie procesów technologicznych z jednej strony,

⁶⁵⁾ l. c.⁶⁶⁾ India Rubber J. **82**, 218, 249 (1932)⁶⁷⁾ Ind. Eng. Chem. **25**, 1292 (1933)⁶⁸⁾ Ind. Eng. Chem. **22**, 748 (1930)⁶⁹⁾ Trans. Inst. Rubber Ind. **2**, 243, 300 (1926)⁷⁰⁾ Trans. Inst. Rubber Ind. **6**, 61 (1930)⁸¹⁾ India Rubber **92**, 845 (1936)⁶⁰⁾ Trans. Inst. Rubber Ind. **3**, 396 (1928.)⁶¹⁾ India-Rubber J. **52**, 467, 470 (1916)⁶²⁾ l. c.⁶³⁾ Ind. Eng. Chem. **26**, 746 (1934)⁶⁴⁾ l. c.

z drugiej zaś—zastosowane być mogą z pożytkiem do rozwiązywania nowych problemów, które związane są z rozwojem nowych materiałów elastycznych—tj. różnych gatunków kauczuku syntetycznego.

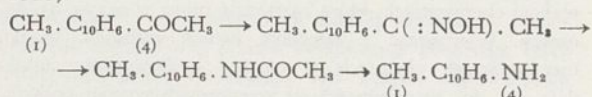
Autor wyraża gorące podziękowanie dr. A. Van Rosse-mowi, Dyrektorowi Holenderskiego Instytutu Kauczukowego w Delft za łaskawe pozwolenie korzystania z biblioteki Instytutu.

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

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

Na posiedzeniu zwyczajnym wydziału matematyczno-przyrodniczego z dn. 17 czerwca 1937 r. czł. K. Dziewoński przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. M. Marusińską, pt. *Studia nad 1-metylo-4-acetonaftalenem*.

Działając chlorkiem acetylu na α -metylonaftalen w obecności chlorku glinu otrzymuje się 1-metylo-4-acetylonaftalen (słupki, p. t. 41°). Konstytucję tego ketonu określili autorzy na podstawie przemian jego oksymu (p. t. 125°) najpierw w 1-metylo-4-acetaminonaftalen (p. t. 171°), a następnie 1-metylo-4-aminonaftalen (p. t. 52°, Ann. 402. 51. 1913).



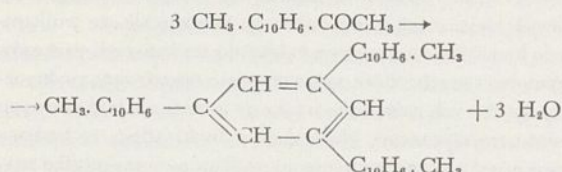
Przedmiotem badań były z kolei następujące reakcje 1-metylo-4-acetonaftalenu:

1) utlenienie za pomocą podchlorynu sodowego i przemiana w kwas 1-metylo-4-naftoesowy (Ber. 55, 1835 (1922) p. t. 175°, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{COOH}$),

2) uwodornienie za pomocą cynku amalgam. i kwasu solnego i przemiana w 1-metylo-4-etylonaftalen (p. wrz. 122°/40 mm) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, (pikrynian, p. t. 99°),

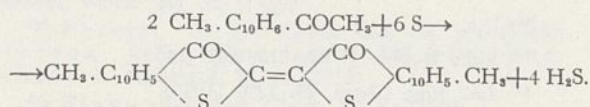
3) działanie bromkiem metylomagnezowym i przemiana w dwumetylo- (1'-metylo-naftylo-4')-karbinol, p. t. 86°, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$, oraz 1-metylo-4-izopropenilo-naftalen, (p. wrz. 148°/16 mm), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$; ten związek poddany uwodornieniu tworzy 1-metylo-4-izopropilonaftalen, (p. t. 196°) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

4) kondensacja trójcząsteczkowa w obecności aniliny i jej chlorowodoru w temp. 170° i przemiana w 1,3,5-trój-1'-metylonafylo-4'-benzen (p. t. 186°):



i wreszcie:

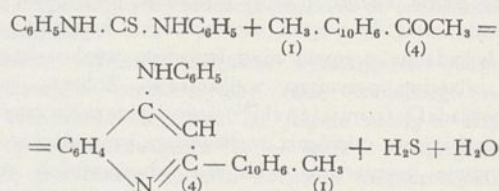
5) reakcja z siarką, której produktem okazał się barwik czerwony kadziowy: bis-4'-metylo-2,1-naftotioindyo, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$, (p. t. pow. 410°)



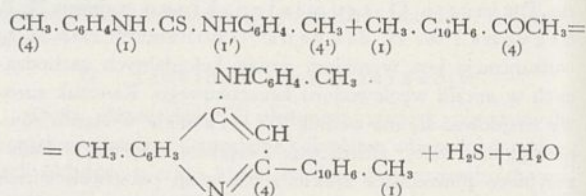
Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. M. Marusińską i p. J. Moszewem, pt. *Syntezy i przemiany połączeń typu 2-naftylo-4-aryloamino-chinolin*.

Przedmiotem badań, przeprowadzonych wspólnie z współpracownikami pp. K. Perchorowiczówną, W. Krawczykówną i S. Dziaczkowskiem były następujące reakcje ketonów grupy naftalenu z połączeniami typu tiokarbanilidu:

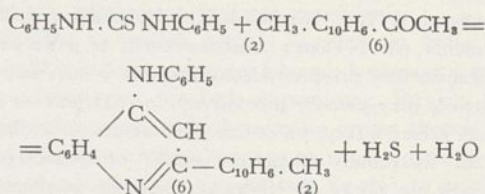
1) kondensacja 1-metylo-4-acetonaftalenu z tiokarbanilidem, połączona z syntezą 2-(4'-metylo-1'naftylo)-4-anilinochinoliny (p. t. 215°)



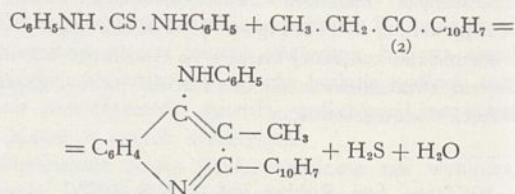
2) kondensacja 1-metylo-4-acetonaftalenu z tiokarbanilidem, p-toluidem, połączona z syntezą 2-(1'-metylo-naftylo-4')-4-toluidyno-6-metylochinoliny (p. t. 196°)



3) kondensacja 2-metylo-6-acetonaftalenu z tiokarbanilidem, połączona z syntezą 2-(2'-metylonafylo-6')-4-anilinochinoliny (p. t. 172°)



4) kondensacja 2-propionilonaftalenu z tiokarbanilidem, połączona z syntezą 2- β -naftylo-3-metylo-4-anilinochinoliny (p. t. 179°)



Praca zawiera opis licznych pochodnych czterech wspomnianych wyżej zasad i ich przemian hydrolytycznych, zachodzących przy ogrzewaniu z ługiem alkoholowym pod ciśnieniem. Jako produkty tych ostatnich reakcji, zachodzących

z odszczepieniem reszt aryloaminowych i podstawieniem ich grupami hydroksylowymi, autorzy otrzymali połączenia następujące: 2-(1'-metylo-naftylo-4')-4-hydroksychinolinę (p.t.240°), 2-(1'-metylo-naftylo-4')-4-hydroksy-6-metylocholinę (p. t. 278°), 2-(2'-metylo-naftylo-6')-4-hydroksy-chinolinę (p. t. 319°) i 2-(β-naftylo)-3-metylo-4-hydroksy-chinolinę (p. t. 324°).

Czł. S. Krzemieniewski przedstawił pracę p. J. Kovatsa pt. *Wpływ żelaza i molibdenu na wiązanie azotu przez azotobaktera w obecności próchniaków lub ich popiołów.*

Autor używa do doświadczeń próchnic z ziemi w postaci 1) tzw. próchnianów sodowych otrzymywanych bezpośrednio, 2) próchnianów z próchnic uprzednio gotowanych w HCl oraz 3) popiołów z jednych i drugich.

Przed wszystkim autor potwierdza w szeregu doświadczeń: 1) że różne próchnice mają niejednakowy wpływ na wiązanie azotu przez azotobaktera, jedne pod tym względem są lepsze, inne gorsze, 2) że osłabioną działaniem HCl aktywność próchnicy można poprawić dodatkiem żelaza i wreszcie 3) że popioły próchnic mają mniejszy wpływ na wiązanie azotu niż próchniany.

Następnie autor wykazuje: 1) że próchniany z „kwasów” nie gotowanych w HCl oraz ich popioły w swym działaniu na wiązanie azotu przez azotobaktera nie ulegają zmianom pod wpływem dodawanego do pożywki żelaza, 2) że próchnice z natury gorsze oraz ich popioły stają się aktywniejsze pod wpływem dodawanego do pożywki molibdenu, który wcale nie działa na próchnice dobre, 3) próchnice osłabione gotowaniem z HCl oraz ich popioły, które aktywują się żelazem, wcale nie zyskują na wartości pod wpływem dodawanego molibdenu, 4) wpływ Fe i Mo dodawanego do pożywek dla azotobaktera, zawierających próchnicę lub ich popioły zależy od tego, czy w nich znajduje się Fe i molibden lub jego odpowiednik, 5) ilość azotu związanego na 1 g zużywanej glikozy zależy od składu pożywki i od ilości jej składników; w najlepszych warunkach dochodzi 17,7 mg i 6) współdziałanie w pożywkach dla azotobaktera próchnicy oraz Fe i Mo może przyspieszać rozwój kultur, lecz nie zwiększa ilości azotu związanego na 1 g zużywanej glikozy ponad określone normy.

Na posiedzeniu wydziału lekarskiego z dnia 8 czerwca 1938 czł. L. Wachholz przedstawia pracę p. J. Dadleza pt. *O rozmieszczeniu niektórych trucizn w narządach ze szczególnym uwzględnieniem mięśni szkieletowych.*

Autor omawia na podstawie dotychczasowych badań zachowanie się rozmieszczenia w narządach zwłok trucizn takich, jak bizmut, arsen, ołów, cyna, miedź, cynk, tlenek węgla, benzen i cyjanowodor. Do badań dotychczasowych dodaje autor wyniki swoich badań nad rozmieszczeniem baru i alkoholu w narządach zwłok. Zarazem podnosi doniosłość pomijanego dotąd poszukiwania trucizn w mięśniach szkieletowych. Poszukiwanie to jest konieczne zdaniem autora dlatego, że mięśnie szkieletowe stanowią u człowieka około 43% wagi, wobec czego oznaczenie ilości zawartej w nich trucizny jest niezbędne, jeżeli chodzi o stanowcze rozpoznanie śmierci z otrucia, albowiem wykrycie małych jej ilości, jako mogących pochodzić od zażycia jej w dawce leczniczej, nie może dowodzić otrucia. Po wtóre poszukiwania te są dlatego ważne, że przekonują, czy się poszczególne trucizny osadzają w mięśniach, w jakich ilo-

ściach i w jaki sposób. Co do baru przekonał się autor, że się osadza w mięśniach w dość znacznych ilościach, nieraz w większych niż w wątrobie i więcej równomiernie, gdy alkohol osadza się w mięśniach niejednostajnie, raz w ilości większej, innym razem w mniejszej.

Na posiedzeniu komisji historii medycyny i nauk matematyczno-przyrodniczych z dnia 18 czerwca 1938 r. czł. A. Wrzosek przedstawił własny komunikat pt. *Mniej znane materiały do dziejów katedry chemii w dawnym Uniwersytecie Wileńskim i Akademii Medyko-Chirurgicznej Wileńskiej.*

W Bibliotece im. Wróblewskich w Wilnie znajdują się dwa rękopisy *in folio*, oba oprawne, zatytułowane: 1) *Żurnal studentów chodzących na chemię od r. 1814—22*, 2) *Regestr uczniów słuchających chemii od r. 1822.*

Pierwszy rękopis zawiera nazwiska i imiona wszystkich studentów uczęszczających na wykłady chemii Jędrzeja Śniadeckiego od r. 1814 do r. 1822, w którym Śniadecki z katedry ustąpił przeszedłszy na emeryturę. Obok nazwisk są wpisane ręką Śniadeckiego oceny z egzaminu ustnego i pisemnego. Rękopis ten zawiera niejedną ciekawą szczegół, mianowicie: jakie tematy były zadawane na pisemnym egzaminie, ilu studentów corocznie uczęszczało na wykłady chemii, jakie robili postępy i jacy wybitni później ludzie należeli do słuchaczy Śniadeckiego. Dowiadujemy się np., że liczba słuchających chemii była bardzo duża (w ostatnim roku profesury Śniadeckiego na katedrze chemii, więc w r. a. 1821/2, było zapisanych na jego wykłady studentów z różnych wydziałów aż 282); dowiadujemy się również, że do słuchaczy Śniadeckiego należeli wybitni filomaci i filareci: Józef Jeżowski, Adam Mickiewicz, Onufry Pietraszkiewicz, Jan Czeczotta, Tomasz Zan i Ignacy Domeyko; że wszyscy oni prócz Czeczotta składali egzamin z chemii, przy czym Mickiewicz, Pietraszkiewicz, Zan i Domeyko złożyli egzamin pisemny z postępowym.

Drugi rękopis zawiera nazwiska i imiona osób, które uczęszczały na wykłady chemii Ignacego Fonberga w Uniwersytecie Wileńskim od r. 1822/3 do 1830/1, tj. do zamknięcia Uniwersytetu, i w Akademii Medyko-Chirurgicznej Wileńskiej od r. 1832/3 do 1839/40, tj. do zwinięcia katedry chemii z powodu skasowania w r. 1840 pierwszych trzech kursów Akademii i przeniesienia prof. Fonberga na katedrę chemii do Uniwersytetu Kijowskiego. Obok nazwisk są stopnie z egzaminów, a na początku każdego rocznika wymieniony jest temat rozprawy na egzamin pisemny. Tematami takimi były np. w r. 1822/3: Co jest rozpuszczenie i jak się odbywa? w r. 1823/4: Co są kombinacje organiczne i czym się od prostych chemicznych różnią?, w r. 1824/5: Na fundamencie doświadczeń i analogii jakie dziś należy mieć wyobrażenie o składzie kwasu fluorowego?, w r. 1827/8: Wyłóżć teorię płomienia według świeżych w tej mierze doświadczeń.

Liczba studentów uczęszczających na wykłady Fonberga była znaczna. W ostatnim np. roku istnienia Uniwersytetu liczba ta doszła do 343, a w pierwszym roku po otwarciu Akademii Medyko-Chirurgicznej, tj. w r. a. 1832/3, wynosiła 261. Wśród studentów uczęszczających na wykłady chemii było niemało zakonników, zapewne kandydatów na nauczycieli w szkołach przez różne zgromadzenia prowadzonych. I tak w r. 1823/4 liczba księży zakonni-

ków studiujących chemię wynosiła 19, w roku następnym 30, a w r. 1826/7 nawet 35.

Na posiedzeniu Komisji etnograficznej z dnia 30 czerwca 1938 dr T. Seweryn przedstawił własną pracę pt. *Nieznane relacje o farbiarstwie ludowym w 1 poł. w. XIX*.

Skromne materiały do farbiarstwa ludowego wzbogaca znajdujący się w bibliotece M. Muzeum Przem. w Krakowie rękopis nieznanego technika farbiarza z lat 1830—40. Obejmuje on stron 421, z czego 9 stron drobno zapisanych odnosi się do farbiarstwa ludowego na Śląsku, Węgrzech, w Jugosławii, zwanej w rękopisie Ilirią, oraz w Siedmiogrodzie; reszta do farbiarstwa przemysłowego w Austrii, Niemczech, Szwajcarii i Francji.

Materiały te mają wartość z tego względu, że zbierane były przez fachowca, który znał nazwy łacińskie roślin farbiarskich, czasem nazwy węgierskie, niemieckie lub serbskie. Notatki dotyczące Węgier zaopatruje metryką o nomenklaturze niemieckiej (np. Lyptauer-, Temeschwarrer-, Sirmier-, Cypser (Kaesmark)-, Bereger-, Satmarer-, Baranier-, Arader- = Comit). W pracy swej korzystał zarówno z archiwalnych „raportów urzędowych dla następcy tronu z każdego komitatu nadesłanych”, jako też z „opowiadań osób z tym obeznanych, zostawiwszy sobie do osobnej ekskursji zgłębienie tego tak ważnego a tak dotąd mało gdzie indziej znanego” przemysłu. Sposób przyrządzania barwika, a niekiedy technikę farbienia, podaje autor jasno i nader zwięźle.

W porównaniu z materiałami, jakie podaje Głosnik Etnograf. Muż. IV 1929, Zbiornik za Nar. Ziv. kn. IX 1904, Nar. enciklop. srp.-hrv.-slov. 1926, Ertesitője 1914, 3—4 f., Malonyay, A. *Magyar nép művészete*, Marianu, *Chromatica populari romānu* (Ann. Acad. Rom. ser. II, t. V), Zenlenin, *Russ. Volkskunde* i Moszyński, *Kultura lud.*

Słowian, cz. I, podaje autor wcale obfity zasób roślin używanych przez lud do farbowania tkanin.

Obok roślin znanych u wszystkich Słowian, np. barwiącej na czerwono i brunatno *Origanum vulgare* czyli lebidki, obok *Reseda luteola*, *Genista tinctoria* tj. janowca, lub *Serratula tinctoria* tj. sierpika farbiarskiego, barwiącego wełnę na żółto, a w zmieszaniu z indygiem na zielono, obok *Isatis tinctoria*, znanej ks. Jundziłłowi jako urzet farbiarski, a używanej często przed wprowadzeniem indyga naturalnego—podaje autor *Carthamus tinctorius* = krosz barwiący na różowo, *Rubia tinctorium* = marzanna farb., krap, brocz barwiący na czerwono, *Rhus coriaria* = sumak garbarski, dający barwik karmazynowawy. Podobnego barwika dostarcza *Rosa pumila* (po słowacku *ruza bodliak*). Niebieskawy barwik otrzymuje się z *Vaccinium myrtillus*, borówki czernicy. Bogatą skalę żółcieni posiada wywar z *Fraxinus excelsior* (jesiona posp.), podobnie i *Eupatorium cannabinum*, *Scabiosa arvensis*, *Pasmatica*, *Tanacetum vulgare* lub *Rhamnus catarticus*. Barwików czarnych dostarcza wywar kory olszy (*Alnus vulgaris*) i *Acer tartaricus*, *Fraxinus excelsior*, wywarem łup orzecha włoskiego, *Origanum vulgare*, które to barwiki stanowią podkład pod farbowanie zendrą żelaza i koperwasem. Sukna na habity franciszkańskie barwi się na Węgrzech odwarem *Blauholz* z dodatkiem siarczanu miedzi. Szczegółowy opis uprawy marzanny farbiarskiej i urzetu farb. (*Rubia tinctorium* i *Isatis tinctoria*) kończy notatki tego fachowego farbiarstwa.

Możliwe, iż autorem tego cennego skryptu jest Antoni Hann, chemik eksperymentator, technolog i grafik, którego Rada Politechniczna w Warszawie wysłała w 1825 za granicę na studia z dziedziny farbiarstwa, garbarstwa i mydlarstwa. Podczas wędrówki swojej w latach 1825—29 zwiedził Hann te same kraje, co i autor naszych notat o farbiarstwie.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Konkurs na środek do indywidualnego odkażania wody w polu ogłasza Departament Zdrowia M. S. Wojsk.

Chodzi o środek (lub środki) chemiczny zawarty w 1 pastylce lub pigułce, który by po dodaniu do wody (w manierce o pojemności około 1 litra) zabijał bakterie chorobotwórcze w najkrótszym czasie (nie dłuższym jak ½ godziny).

Środek powinien być nieszkodliwy dla zdrowia oraz dostatecznie trwały, t. zn. aby nie rozkładał się i nie tracił swych własności odkażających podczas przechowywania, jak również nie powinien wpływać ujemnie w sposób wyraźny na smak i zapach wody.

Ocena porównawcza przedstawionych do konkursu środków przeprowadzana będzie w warunkach laboratoryjnych

Wyznaczono nagrody pieniężne: 3 000 zł. — 2 000 zł. — 1 000 zł. — 500 zł. oraz dyplomy honorowe.

Termin składania prac upływa 1 października 1939.

Bliższych informacji udziela sekretariat Polskiego Towarzystwa Chemicznego (Warszawa, Noakowskiego 3), codziennie w godz. 9.30—15.30, w czwartki również od 17—19, w soboty 10.30—13.

XIX Kongres chemii przemysłowej odbędzie się w Warszawie od dnia 24/IX do 1/X 1939 r. Na czele Głównego Komitetu Organizacyjnego XIX Kongresu Chemii Przemysłowej stoi Rektor Politechniki Warszawskiej, Prof. Dr Józef Zawadzki. Prace podzielone są na 3 Komitety: Naukowy, Organizacyjno-Finansowy i Wykonawczy.

Prezesem Komitetu Naukowego jest—Prof. Dr Stanisław Przyłęcki, Organizacyjno-Finansowego—Dr Józef Landau, Wykonawczego—Inż. Tadeusz Zamoycki, Dyrektor Związku Przemysłu Chemicznego R. P.

Pierwsze cztery dni Kongresu przeznaczone są na obrady, a następne trzy dni na zwiedzanie fabryk, przedsiębiorstw chemicznych i wycieczki turystyczne.

Dnia 9 maja rb. przyjęta została przez Pana Prezydenta R. P. Prof. Dr Ignacego Mościckiego na audiencji, delegacja Komitetu Głównego XIX Kongresu Chemii Przemysłowej w osobach pp. Rektora Dr J. Zawadzkiego, Prof. Dr St. Przyłęckiego, Dr Józefa Landaua i Inż. Tadeusza Zamoyckiego.

Pan Prezydent wyraził swą zgodę na objęcie Wysokiego Protektoratu nad XIX Kongresem Chemii Przemysłowej.

Protektorat nad Kongresem również raczył przyjąć Marszałek Edward Śmigły-Rydz.

REGULAMIN KONGRESU.

Cel i organizacja 1) Celem Kongresów Chemii Przemysłowej są wspólne badania i rozstrząsania wszelkich zagadnień naukowych technicznych i ekonomicznych, dotyczących się chemii stosowanej.

2) Kongresy Chemii Przemysłowej odbywają się co roku. Są one organizowane w zasadzie przez Stałą Komisję Organizacji Kongresów Chemii Przemysłowej. Organizacji XIX Kongresu Chemii Przemysłowej podjął się Główny Komitet Organizacyjny i Komitet Naukowy; ten ostatni ma powierzone przygotowanie prac.

3) XIX Kongres Chemii Przemysłowej rozpocznie się w niedzielę 24 września a zakończy się w niedzielę 1 października 1939 r.

Zapisy 4) Pragnąc wziąć udział w Kongresie, należy zgłosić swój udział.

5) Członkami Kongresu są: a) Oficjalni delegaci krajów, reprezentowanych na Kongresie. b) Członkowie stałej Komisji organizacji kongresów. c) Instytucje i towarzystwa naukowe, syndykaty, towarzystwa i firmy przemysłowe i handlowe, jako też poszczególne osoby, pragnące się zapisać i wpłacające odpowiednią składkę.

Uczestnicy Kongresu mogą zapisać członków swoich rodzin (żona, dzieci niezamężne) jako osoby towarzyszące, wpłacając za nich zniżoną składkę. Uczestnicy ci korzystają będą ze wszystkich udogodnień kongresowych (ulawienie podróży, zniżki, zaproszenia i t.d.).

6) Składkę należy przesłać jednocześnie ze zwrotem kosztów za udział w płatnych wycieczkach, bankietach i t.d. Dokładny koszt udziału podany będzie na karcie uczestnictwa dołączonej do ostatecznego programu Kongresu.

7) Po przesłaniu zgłoszenia na Kongres i opłaceniu składki, członkowie Kongresu i osoby towarzyszące otrzymają znaczki i ściśle osobiste karty uczestnictwa. Każda grupa zbiorowa otrzyma taką liczbę kart uczestnictwa, jaką przewiduje jej kategoria.

8) Uczestnictwo w Kongresie obowiązuje do stosowania się do niniejszego regulaminu.

Prace 9) Prace Kongresu Chemii Przemysłowej podzielone są na Sekcje. Sekcjom tym przewodniczą Prezesi, przy pomocy Wiceprezesów i sekretarzy.

10) Oficjalnymi językami Kongresu są: polski i francuski; dopuszczalne są również języki: niemiecki i angielski.

11) Każdy uczestnik Kongresu wygłosić może nie więcej niż dwa referaty. Nie będą przyjęte referaty od osób, które nie są członkami Kongresu.

12) Prezydium Komitetu Naukowego przyjmuje referaty na następujących warunkach: referaty przedstawione na Kongresie muszą być dotąd niepublikowane; odrzucone będą referaty o charakterze polemiki osobistej lub reklamy handlowej. Będą także odrzucone referaty na tematy zbyt dobrze znane lub zbyt odległe od chemii stosowanej. Prezydium Komitetu Naukowego zastrzega sobie prawo zwrócenia się do autorów z prośbą o poczynienie zmian w tekście referatów.

13) Aby móc w odpowiednim czasie opublikować rozkład godzin prac kongresowych, a także streszczenia referatów i móc rozesłać je przed kongresem, streszczenia referatów winny być nadesłane najpóźniej do dn. 15 czerwca 1939 r., a całkowite teksty referatów najpóźniej do dn. 15 lipca 1939 r., do Komitetu Naukowego Kongresu, Polna 3, Warszawa, Politechnika.

14) Rękopisy referatów muszą być pisane na maszynie, tylko po jednej stronie kartki i przesłane w 2-ch egzemplarzach. Teksty maszynowe nie powinny przekraczać 400 wierszy, łącznie z tablicami, figurami, rysunkami i fotografiami ilustrującymi je. Muszą być zaopatrzone w streszczenie o 15 do 20 wierszach.

15) Przesyłając rękopisy, autorzy referatów zaznaczają czy zamierzają wyświetlać przezroczka lub wykonywać doświadczenia. Proszeni są o podanie niezbędnych pomocy naukowych i formatu zdjęć.

16) Każdy z referatów będzie wydrukowany w postaci oddzielnego zeszytu. Jedyne referaty dostarczone do dn. 15 lipca i przyjęte przez prezydium Komitetu Naukowego będą mogły być umieszczone na porządku obrad sekcji. Referaty nadesłane po terminie, a jednak przyjęte, będą umieszczone poza programem sekcji i wygłaszane w miarę wolnego czasu.

Prace sekcji 17) Wszelkie objaśnienia dotyczące Kongresu: program, rozkład godzin, streszczenie referatów podane będą w specjalnym numerze „Chimie & Industrie”, który ukaże się przed Kongresem.

18) Program godzinowy wygłaszania referatów opiera się będzie na klasyfikacji przyjętej przez Towarzystwo Chemii Przemysłowej.

19) Referaty, których teksty będą do dyspozycji przed Kongresem, nie będą odczytywane na zebraniach, aby móc dysponować jak największą ilością czasu na dyskusje. Przewodniczący sekcji przestrzegają będą rozkładu godzin, aby umożliwić autorom słowne uzupełnienie referatu, a członkom Kongresu dyskusję w najkorzystniejszych warunkach. Zgodnie z porządkiem zajęć i czasem rozporządzalnym na narady, Przewodniczący sekcji mają prawo skracać czas trwania przemówień i wystąpień.

20) W przypadku gdyby Przewodniczący sekcji uważali, że program nie da się wyczerpać w czasie przewidzianym mają prawo, po porozumieniu z Prezydium Kongresu, naznaczać dodatkowe zebrania zależnie od czasu i rozporządzalnych sal.

21) Wspólne zebranie Prezydium Komitetu Naukowego wraz z Przewodniczącymi i sekretarzami sekcji odbędzie się w pierwszym dniu Kongresu.

22) Po skończonych zebraniach danej sekcji, sekretarze ułożą sprawozdanie z posiedzeń, streszczając dyskusje. W tym celu w każdej sekcji znajdować się będą specjalne karty, na których każdy uczestnik Kongresu biorący udział w dyskusji pisze swoje nazwisko, adres, tytuł referatu stanowiącego przedmiot dyskusji i tekst swojego wystąpienia. W przypadku gdyby autor nie złożył swojego wystąpienia sekretarzowi, przyjęty będzie tekst podany przez tego ostatniego; Komitet Naukowy nie bierze odpowiedzialności za ominięcie w sprawozdaniach nie doręczonych na piśmie przemówień.

23) Protokół każdej sekcji zawierający wnioski i teksty referatów i dyskusji, wręczony będzie przez każdego z sekretarzy generalnemu sekretarzowi Kongresu, w czasie

wspólnego zebrania Prezydium Komitetu Naukowego, Przewodniczących i sekretarzy sekcji, jakie odbędzie się w ostatnim dniu, poświęconym pracom kongresowym.

W czasie tego zebrania, Prezydium Komitetu Naukowego zbada wnioski, wysunięte przez sekcje, i zdecyduje czy będą przedstawione na posiedzeniu Zamknięcia Kongresu, po nadaniu tym wnioskowi odpowiedniej formy, przez generalnego sekretarza Kongresu.

Prezydium Komitetu Naukowego ma prawo usunąć wnioski, które z jakichkolwiek powodów wydadzą się nieodpowiednie do przedstawienia na posiedzeniu Zamknięcia Kongresu. Będą one w tym przypadku przekazane, celem ponownego zbadania Towarzystwu Chemii Przemysłowej. Prezydium Komitetu Naukowego, może też poczynić zmiany w sformułowaniu tych wniosków, nie zmieniając ich treści.

24) Projekty uchwał w ten sposób przyjęte przez Prezydium Komitetu Naukowego nabiorą mocy dopiero po zatwierdzeniu na posiedzeniu Zamknięcia Kongresu. Zgromadzenie to będzie tylko mogło przyjąć lub odrzucić przedłożone sobie projekty uchwał. Przyjęcie albo odrzucenie odbędzie się bez narad; żadna dyskusja dla jakiegokolwiek powodu, nie może mieć miejsca podczas tego posiedzenia Zamknięcia, przeznaczonego na ratyfikację projektów uchwał.

25) Prezydium Komitetu Głównego i Prezydium Komitetu Naukowego zdecyduje o sposobie postępowania we wszystkich sprawach nieprzewidzianych w regulaminie niniejszym.

Podział na Sekcje i Przewodniczący Sekcji

Grupa I. Fabryka i Laboratorium.

Sekcja 1) Chemia analityczna, chemikalia, aparatura laboratoryjna.

Prof. Inż. M. Struszyński, Politechnika Warszawska Zakład Analizy Technicznej i Towaroznawstwa.

Sekcja 2) Aparatura przemysłowa.

Prof. Dr T. Kuczyński. Lwów—Politechnika.

Grupa II. Paliwo.

Sekcja 3) Paliwo stałe i gazowe.

Prof. Dr St. Pilat. Lwów, Dwernickiego 40.

Sekcja 4) Paliwo ciekłe, asfalty.

Prof. Dr K. Kling. Chemiczny Instytut Badawczy W-wa, ul. Łączności 8.

Sekcja 5) Spalanie, Detonacja. Materiały wybuchowe.

Prof. Dr T. Urbański. Politechnika Warszawska. Zakład Techn. Mat. Wybuch.

Grupa III. Przemysł nieorganiczny.

Sekcja 6) Wielki przemysł nieorganiczny. Elektrochemia. Nawozy sztuczne.

Prof. Dr J. Zawadzki. Politechnika Warszawska. Zakł. Techn. Chem. Nieorg.

Sekcja 7) Metalurgia.

Dyr. Inż. K. Gierdziejewski. Politechnika Warszawska. Zakład Odlewnictwa.

Sekcja 8) Ceramika szkło i zaprawy.

Prof. Dr J. Zawadzki. (adres jak wyżej).

Grupa IV. Przemysł Organiczny.

Sekcja 9) Półprodukty, barwniki, farbiarstwo.

Dyr. Inż. M. Horoszewicz. Łódź, Piotrkowska 315.

Sekcja 10) Przetwory biologiczno-farmaceutyczne. Tuszczce, gliceryna, żelatyna, kleje. Pachnidła.

Prof. Dr O. Achmatowicz. Uniwersytet J. Piłsudskiego. Zakład Chemii Farmaceut.

Sekcja 11) Materiały plastyczne, kauczuk, żywica. Włókno naturalne i sztuczne.

Prof. Dr St. Przyłęcki. Uniwersytet J. Piłsudskiego. Zakład Chemii Fizjologicznej.

Grupa V. Przemysł rolny.

Sekcja 12) Celuloza, cukrownictwo, krochmalnictwo. Przemysł fermentacyjny. Garbarstwo.

Prof. K. Smoleński. Politechnika Warszawska. Zakł. Techn. Ogól. Organicznej.

Sekcja 13) Chemia rolna, nawożenie, gleboznawstwo chemiczne, walka ze szkodnikami.

Prof. Dr M. Górski. Szkoła Główna Gospod. Wiejsk. Rakowiecka 8, Zakł. Chem. Rolnej.

Grupa V. Nauczanie i organizacja.

Sekcja 14) Nauczanie chemii technicznej.

Dyr. Inż. T. Jezierski. Politechnika Warszawska. Zakład Chemii Organicznej.

Sekcja 15) Organizacja laboratoriów i przedsiębiorstw. Organizacja bezpieczeństwa pracy i obrony przeciwgazowej. Higiena przemysłowa. Wody ściekowe.

Dr Inż. J. Milewski. Zrzeszenie Producentów Spiryty, ul. Traugutta 11.

XXI Zjazd Gazowników, Wodociągowców i Techników Sanitarnych Polskich odbędzie się w Częstochowie w dniach 26-28/VI 1939. Program przewiduje prócz posiedzeń referatowych i obrad sekcji liczne wybieżki. Dnia 29/VI Organizacja Zjazdu projektuje wybieżkę na Śląsk Zachodni.

Zgłoszenia należy nadsyłać: Komitet Organizacyjny XXI Zjazdu Gazowników, Wodociągowców i Techników Sanitarnych Polskich w Częstochowie. Wodociągi i Kanalizacja ul. Katedralna 2.—

Zgłaszający się po 15/VI b. r. mogą nie otrzymać już mieszkania oraz ulg kolejowych.

VI Międzynarodowy Kongres Techniczny i Chemiczny Przemysłów Rolnych. Pomimo że sytuacja międzynarodowa jest nadal niewyraźna i że na horyzoncie politycznym ciągle kłębią się chmury, jednakże Komitet Organizacyjny VI Międzynarodowego Kongresu Technicznego i Chemicznego Przemysłów Rolnych, który ma się odbyć w Budapeszcie w lipcu r. b., twardo i stanowczo stoi na tym punkcie widzenia, że Kongres ten nie tylko doprowadzony będzie do skutku w całej swojej pełni, ale będzie zjazdem bardzo ciekawym dla specjalistów oraz imprezą fachową pod każdym względem udaną. Komitet Organizacyjny Kongresu serdecznie zaprasza więc fachowców polskich do wzięcia jak najliczniejszego udziału w Kongresie. Apel ten skierowany jest do wszystkich specjalistów polskich, którzy interesują się obszerną dziedziną przemysłu rolnego i hodowlą surowców tego przemysłu.

Prace Kongresu obejmą szereg bardzo ciekawych odczytów, komunikatów i dyskusji, dotyczących specjalnych badań naukowych i przemysłowych, zagadnień z dziedziny cukrownictwa, przemysłu fermentacyjnego, przemysłów spożywczych, młynarstwa, skrobiarstwa, młeczarstwa itd. oraz zagadnień ekonomicznych. Szczegółowy program prac Kongresu podany był w Przemysle Chemicznym 23, 53 (1939).

Na Kongresie obecni będą najwybitniejsi przedstawiciele wiedzy przemysłu rolnego. Kongres przewiduje urządzenie wystawy przemysłów rolnych i spożywczych. W czasie Kongresu zorganizowane będą wycieczki do najciekawszych ośrodków rolniczych i przemysłowych Węgier. Osoby, które zgłoszą swój udział w Kongresie, otrzymają wydane drukiem sprawozdania z prac Kongresu. Dla uczestników Kongresu przewidziany jest szereg ulg, np. ulgi wizowe i kolejowe.

Uczestnictwo w Kongresie zgłaszać należy pod adresem: Secrétariat Général du VI Congrès Technique et Chimique des Industries Agricoles, Budapest V. Máriavaléria-utca 10, wysyłając jednocześnie opłatę wpisową w wysokości 40 pengő. Koszty 10-dniowego pobytu na Węgrzech wynoszą w przybliżeniu od 200 do 300 pengő (100 pengő = ok. 118 zł.).

Osoby, zgłaszające swój udział w Kongresie, proszone są o poinformowanie o tym Prof. K. Smoleńskiego jako Przewodniczącego Stałego Komitetu Współpracy z Międzynarodową Komisją Przemysłów Rolnych i jako Reprezentanta Polski w powyższej Komisji.

W sprawach naukowych, dotyczących Kongresu, należy się zwracać do p. Prof. K. Smoleńskiego—Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce, Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, w sprawach organizacyjnych—do p. H. Romanowicza, Sekretarza Stałego Komitetu Współpracy z Międzynarodową Komisją Przemysłów Rolnych, Związek Izb i Organizacyj Rolniczych, Warszawa, Kopernika 30.

V Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich odbył się w dniach od 18 do 21 maja w Krakowie.

Otwarcie Zjazdu poprzedziła Msza Św. w kościele Św. Anny. Po czym w Auli Akademii Górniczej Prezes Zarządu Głównego prof. dr Adam Skąpski w obecności przedstawicieli władz, reprezentantów Uniwersytetu Jagiellońskiego i Akademii Górniczej, delegatów pokrewnych organizacji: Pol. Tow. Chemicznego, Związku Inżynierów Chemików, Pol. Tow. Fizycznego, oraz Tow. Przyrodników im. Kopernika, otworzył obrady zapraszając na przewodniczącego dr Maślankiewicza.

Po przemówieniach powitalnych, sprawozdanie z działalności Zarządu Głównego złożył prof. dr A. Skąpski, po czym prof. dr Jeżewski wygłosił odczyt p. t. *Problemy kosmiczne*.

W dalszym ciągu obrad, które odbyły się w lokalu Oddziału Krakowskiego Z. Ch. P. powzięto szereg uchwał dotyczących przysposobienia i zorganizowania chemików do obrony kraju, współpracy z pokrewnymi organizacjami, oraz dotyczących spraw natury zawodowej i organizacyjnej, dokonano również wyboru nowych władz Związku z prof. dr A. Skąpskim na czele.

W drugim dniu Zjazdu uczestnicy i goście wzięli udział w wycieczce na Śląsk, gdzie zwiedzili hutę żelazną w Trzyniecu, oraz zakłady przemysłowe w Boguminie.

I Polski Zjazd Spawalniczy w Warszawie w dniach 21—23 kwietnia wykazał istnienie dużego zainteresowania spawalnictwem, miarą czego może być obecność około 400 osób oraz fakt wygłoszenia ponad 50 referatów. Posiedzenie plenarne odbyło się w Auli Politechniki Warszawskiej, zaś właściwe obrady Zjazdu w Gmachu Stowarzyszenia Techników.

Wobec nadspodziewanie dużej ilości zgłoszonych re-

feratów, Zjazd musiano rozłożyć na trzy dni, zaś referaty podzielić na pięć, częściowo równoległych sekcji.

Na posiedzeniu plenarnym przedstawiciele Władz z Panem Rektorem Politechniki Warszawskiej, Wiceministrem Komunikacji, przedstawicielami Ministerstwa Poczty i Telegrafów oraz Dep. Bud. M. S. Wojsk. na czele, stwierdzili w swoich przemówieniach duże znaczenie spawalnictwa dla interesów państwa. Następnie prof. Stefan Bryła wygłosił referat p. t. *Spawanie a gospodarka narodowa*. Prelegent nawoływał do rozszerzania działalności spawania, twierdząc, że ten sposób połączeń materiałów daje maksimum korzyści, przy minimalnym zużyciu energii i czasu. Oszczędności na czasie i materiale mogą dochodzić do 15%, co przy naszych dużych brakach w dziedzinie mostów, budowli, maszyn i aparatów nie jest obojętne.

Następnie dr Alfred Sznerer oraz inż. Piotr Tułacz zreferowali potrzebę zbudowania w Warszawie Domu Spawalniczego, który mieściłby w swoich murach wszystko to, co dotyczy spawalnictwa, oraz szkoliłby na szeroką skalę spawaczy, techników i inżynierów.

Popołudniowe obrady toczyły się w dwóch sekcjach obejmujących zagadnienie ogólne, oraz sprawę urządzeń i materiałów.

W drugim dniu obradowała przed południem tylko trzecia z kolei sekcja o *zagadnieniach metaloznawczych i wytrzymałościowych* przy czym ciekawy odczyt wygłosił kpt. inż. Józef Koziański, w którym bardzo przekonująco mówił o znaczeniu metaloznawstwa dla spawalnika.

Po południu obradowały sekcja *spawania w konstrukcjach inżynierskich* oraz sekcja *spawania w budowie maszyn i zbiorników*. W tej sekcji wymienić należy trzy kolejno wygłoszone odczyty pp.—inż. inż. Mieczysława Jaworka, St. Skrzyszkowskiego oraz wspólnej pracy dr. Śmiałowskiego i inż. Luboińskiego. Referaty te obejmują ściśle łączące się zagadnienia—spawania w budowie aparatury chemicznej, spawanie stali nierdzewnej i kwasoodpornej oraz badanie spoin stali kwasoodpornej.

Spawanie w dziedzinie budowy chemicznej aparatury ma duże znaczenie ze względu na konieczność zachowania idealnej szczelności połączeń, możliwości pracy w wysokiej temperaturze i przy dużym ciśnieniu, wreszcie odporność na czynniki agresywne. Jeśli tego ostatniego czynnika nie brać pod uwagę, to do budowy aparatury chemicznej stosuje się przeważnie żelazo zlewne. Należy zwrócić wtedy baczną uwagę na możliwość powstawania korozji międzykryształicznej. Dzieje się to dla tego, że przez nagrzewanie miejsca spoina zmienia się struktura tworzywa, zaś spoina ma również inną strukturę niż tworzywo; czynniki chemiczne wywierają inny wpływ na tworzywo właściwe, inny na tworzywo zmienione i wreszcie inny na spoinę, mogą więc wywołać wspomnianą wyżej korozję międzykryształiczną.

Stal kwasoodporna czyli austeniczna stal chromowa spawa się dobrze zwłaszcza łukiem elektrycznym. Spawać należy przy pomocy elektrod otulonych, z tego samego lub przynajmniej podobnego materiału, najlepiej prądem stałym. Jeśli idzie o chromoniklową stal austeniczną, która jest ognioodporną, to jej spawanie jest znacznie trudniejsze niż stali poprzedniej. Spoina w tych stalach jest na ogół twarda i ma duże skłonności do korozji.

Aluminium spawa się dobrze, jednak nieoczystnienie spoin od topików, powoduje wessanie się ich do szczelin,

które mają postać naczyń włoskowatych; z miejsc tych są nie do usunięcia i w następstwie powodują korozję. Ulepszenie spoiny osiąga się przez jej dokładne przekucie.

Wreszcie często spotykanym metalem w budowie aparatury chemicznej jest ołów, który spawa się dobrze, zwłaszcza wodorem. Wodór stosuje się również chętnie do spawania aluminium.

Należy także podkreślić rolę spawania przy napawaniu stałą kwasoodporną oraz przy pokrywaniu ołowiem blach żelaznych.

Na końcowym plenarnym posiedzeniu prof. Brillié z Paryża wygłosił odczyt o wyznaczaniu stałej topienia, szybkości i mocy topienia elektrod do spawania łukowego. Stała ta jest charakterystyczna dla danego typu elektrody i określona jako ilość gramów metalu stopionego prądem o natężeniu 1 ampera w ciągu 1 minuty. Badanie ma na razie znaczenie tylko naukowe, bowiem jak stwierdził prelegent z punktu widzenia warsztatowca ważniejsza jest nie zależność stopionego metalu od natężenia, ale od energii zużytej. Należy podkreślić, że prof. Brillié wybrał sobie teren I Polskiego Zjazdu Spawalniczego do wygłoszenia tego referatu, który nie był jeszcze nigdzie publikowany.

Poza tym kpt. inż. Józef Koziarski wygłosił interesujący odczyt o współpracy między konstruktorem spawalniczym, materiałoznawcą i warsztatem spawalniczym nad zagadnieniem korozji.

Zjazd wyłonił Komisję, która wysunęła szereg postulatów zmierzających do zrealizowania budowy Domu Spawalniczego oraz do stosowania w jak najszerszym zakresie techniki spawalniczej.

W czasie trwania Zjazdu, w Gmachu Stowarzyszenia Techników otwarto wystawę spawalniczą, na której wytwórcy sprzętu spawalniczego przedstawili swoje wyroby oraz na szeregu fotografii pokazali sposoby stosowania spawalnictwa w przemyśle. Wystawa zorganizowana była bardzo dobrze i wyraźnie wskazywała na to, że i w tej dziedzinie przemysł polski staje się samowystarczalny.

Jan Legat.

Patenty zagraniczne we Włoszech. Wobec stwierdzenia faktu, że przemysł włoski stosuje nieproporcjonalnie dużo patentów zagranicznych i to w dziedzinach, w których istnieją patenty włoskie eksploatowane zagranicą, dekret rady ministrów poddał tę dziedzinę specjalnej kontroli. Ustanowiono osobny urząd, którego zadaniem jest badanie

i użytkowanie patentów włoskich. Opłaty za licencje zagraniczne uznano za równoznaczne z importem, wobec czego podlegają one badaniu czy import ten jest zbędny czy nie. Od czasów dekretu to badanie jest warunkiem uzyskania dewiz na opłatę licencji. Bada się potrzebę zamierzonej produkcji; gdy ta potrzeba uzyska uznanie, przegląda się odpowiednie włoskie patenty oraz zgłoszenia w urzędzie patentowym i gdy tam znajdzie się patent włoski dający takie same lub bardzo podobne wyniki następuje odmowa zezwolenia na korzystanie z patentu zagranicznego. Podsekretariat stanu dla walut i handlu zagranicznego uważa za nieważne wszelkie kontrakty licencyjne, które po wyjściu dekretu zostały zawarte bez tego zezwolenia i wobec tego odmawia transferu dewiz.

Stała Plancka zmienna? Przesunięcie linii widm ku czerwieni u mgławic kosmicznych skłoniło, jak wiadomo, astronomów do przyjęcia, że promień wszechświata stale wzasta, co znów ze względu na równomierne rozmieszczenie mgławic Hubbles uważa za nieprawdopodobne. S. Sambursky próbuje tłumaczyć przesunięcie ku czerwieni założeniem, że stała h maleje w czasie. Wstawia on h w Dirac'owskie równanie elektronu i uzyskuje w ten sposób zależność jej od grawitacji. Czy ta spekulacja ma podstawy realne to może dopiero wykazać doświadczenie.

Wystawa Przemysłów Fermentacyjnych i Chłodnictwa. W Politechnice Warszawskiej rozpoczęto już prace celem przygotowania terenów i pawilonów dla zorganizowanej przez Muzeum Przemysłu i Rolnictwa wraz z Warszawską Izbą Przemysłowo-Handlową i Komitetem Chłodnictwa wielkiej Wystawy Przemysłów Fermentacyjnych i Chłodnictwa. Wystawa mieścić się będzie w nowym gmachu Elektrotechniki oraz sąsiadującym z nim pawilonie Technologii Chemicznej. Wejście na wystawę urządzone będzie od strony Alei Niepodległości.

Najważniejsze działy wystawy, mianowicie mleczarstwo, gorzelnictwo oraz dział chłodnictwa przystępują obecnie do organizowania swych wystaw oraz wyznaczania miejsc dla stoisk firm prywatnych, które zgłosiły swój udział w wystawie.

Dalsze zgłoszenia wystawców przyjmuje Sekretariat Wystawy, czynny już na terenach Politechniki, tel. 7-06-40

Wystawa Przemysłów Fermentacyjnych i Chłodnictwa otwarta będzie w połowie sierpnia i trwać będzie do października r. b.

E R R A T A

W zeszytcie 5, 1939:

str.	szpalta	wiersz
155	2	3 od dołu
„	2	2 „
„	2	1 „
156	1	18 od góry
„	1	1 od dołu
157	1	13 „
„	1	11 „

zamiast:	winno być:
4) Z. anal. Chem.	3) Z. anal. Chem.
5) <i>Chemische Analysen</i>	4) <i>Chemische Analysen</i>
3) Z. Elektrochem.	5) Z. Elektrochem.
Fb Pb	Fe i Pb
Mikrochemie 25, 217 (1938)	(skreślić)
o krople	2 krople
raz 20 cm ³	raz 10 cm ³