

Zastosowanie kleju kostnego do przemysłu gumowego

(Dokończenie)

La colle forte dans l'industrie du caoutchouc

MARIA SĄGAJŁŁO i IRENA KOTSCHEDOFF

Zakład Technologii Organicznej II Polit. Warszawskiej

Nadeszło 26 lutego 1938

Nawiązując do artykułu z października ub. r. należy przypomnieć, że z badań przeprowadzonych nad zastosowaniem kleju kostnego do gumy, pozostały jeszcze do opracowania dwa zagadnienia, a mianowicie:

1) Jaki wpływ mają normalnie używane składniki na gumę z klejem, t. zn.: a) przyspieszacze, b) zmiękczacze, c) napelniacze, d) antyutleniacze.

2) Najlepsze zastosowanie mieszanek z klejem do określonych wyrobów technicznych.

Poprzednie badania wykazały, że klej kostny jest napelniaczem aktywnym, a więc przyspiesza proces wulkanizacji, zwiększa wytrzymałość na rozerwanie itp. Poza tym okazało się, że klej kostny o przemieszaniu normalnym N i kwasowości $pH=6,5$ najlepiej nadaje się do mieszanek gumowych. Dalsze więc badania opierały się już na otrzymanych poprzednio wynikach. A więc używano tylko kleju powyższego gatunku w stałej ilości 25 części na 100 części kauczuku w mieszance.

Warunki pracy na walcach nie ulegały zmianie, natomiast zmieniał się skład mieszanek podstawowych, zależnie od badanych składników; tym samym zmieniały się odpowiednio temperatury wulkanizacji; metody te będą szerzej opisane przy poszczególnych mieszankach gumowych.

a) Wpływ przyspieszaczy

Wpływ przyspieszaczy opracowano na przyspieszaczach krajowych z S. A. Boruta, t. zw. *Resinolach*.

Badania przeprowadzono z czterema przyspieszaczami: Resinolem D (dwufenyloguanidyną) typu zasadowego, Resinolem M (merkaptobenzotiazolem) i Resinolem T (tiuramem) typu kwaśnego oraz Resinolem F (mieszanką DM+D).

Mieszanki podstawowe używano mało obciążone, dla każdego przyspieszacza o innym składzie.

Ogólnie biorąc dodatek kleju do mieszanek z tymi przyspieszaczami nie wniósł do badań nic nowego. Jak już poprzednio stwierdzono, klej przyspiesza i w tych wypadkach znacznie proces wulkanizacji, bez względu na rodzaj przyspieszacza (kwaśny czy zasadowy).

Wyraźnie korzystne jest stosowanie kleju przy użyciu Resinolu D. Wiadome jest, że starzenie z Resinolem D dochodzi do 80% straty własności mechanicznych, w ciągu 96 godz. starzenia w bombie Emersona, podczas gdy z klejem starzenie to zmniejsza się do 40—50%, w odniesieniu do mieszanek wulkanizowanych w optymalnych warunkach.

Przeprowadzenie tych badań było konieczne ze względu na to, by przy użyciu danych przyspieszaczy w mieszankach technicznych wiedzieć, jak zmieniają się warunki wulkanizacji i jakość gotowego wyrobu w obecności kleju w mieszankach.

Skład mieszanek podstawowych:

z Resinolem D: Smoked sheets 100 części, tlenku cynku 10 cz., siarki 3 cz., Resinolu D—1 cz.

z Resinolem F: Smoked sheets 100 cz., tlenku cynku 10 cz., stearyny 2 cz., siarki 2,5 cz., Resinolu F—1 cz.

z Resinolem M: Smoked sheets 100 cz., tlenku cynku 10 cz., stearyny 2 cz., siarki 2,5 cz., Resinolu M—1 cz.

z Resinolem T: I mieszanka: Smoked sheets 100 cz., tlenku cynku 10 cz., stearyny 2 cz., siarki 2,5 cz., Resinolu T—0,6 cz.

II mieszanka: Smoked sheets 100 cz., tlenku cynku 10 cz., stearyny 3 cz., siarki 2 cz., Resinolu T—1 cz.

Wyniki badania własności mechanicznych mieszanek powyższych i tychże mie-

szanek z klejem podają następujące tablice: mieszanki z Resinolem D, tablica 4,—mieszanki z Resinolem F tablica 5,—mieszanki z Resinolem M tablica 6, i mieszanki z Resinolem T tablica 7.

Przechodząc do następnego punktu tego samego zagadnienia trzeba zaznaczyć, że klej kostny sam działa jako zmiękcacz i ułatwia wprowadzenie składników do mieszanki, dając lepsze ich rozproszenie w kauczuku. Dlatego też zbadanie wpływu zmiękczaczy na gumę z klejem ograniczyło się tylko do zbadania półsmoły i gudronu stearynowego, produktów ubocznych, otrzymywanych przy fabrykacji kleju kostnego w Zakładach Chemicznych S. A. „Strem”.

Wobec tego, że badania półsmoły wiążą się z badaniem wpływu sadz na gumę z klejem wyniki będą podane w odpowiedniej części artykułu.

Zbadanie wpływu antyutleniaczy uważano za zbędne, gdyż klej kostny, w większości mieszanki nie wpływa ujemnie na starzenie i starzenie to odpowiada normom przyjętych w przemyśle gumowym warunków technicznych.

b) Wpływ napełniaczy.

Badanie wpływu napełniaczy na gumę z klejem jest najobszerniejszym punktem badań nad możliwością zastosowania kleju do gumy i najbardziej interesującym dla przemysłu.

Ogólnie biorąc daje się stwierdzić, że klej kostny nie nadaje się do mieszanki gumowych, zawierających napełniacze aktywne, gdyż dezaktywuje ich działanie, pogarszając własności gotowych wyrobów. Natomiast do mieszanki, zawierających napełniacze obojętne, tanie, takie, jak kreda, kaolin itp., częstokroć wpływające ujemnie na własności mechaniczne, a używane tylko w celu obciążenia mieszanki, klej nadaje się doskonale i daje wyniki bardzo dodatnie.

W pracy tej zostały zbadane wpływy najczęściej stosowanych napełniaczy w przemyśle gumowym: 1) sadz aktywnych, sadz nieaktywnych krajowych i zagranicznych 2) tlenku magnezu 3) kaolinu 4) kredy 5) bieli cynkowej 6) litoponu 7) faktysy 8) barytu 9) ziemi okrzemkowej.

Poznanie wpływu każdego z tych napełniaczy na gumę z klejem sprowadzało się do zbadania: wytrzymałości mieszanki na rozerwanie, przyspieszonego starzenia w bombie Emersona (96 godz.), sztywności, odporności na ścieranie, twardości, odporności na niskie temperatury, wzdierności (*Kerbzähigkeit*), trwałości deformacji pod wpływem rozciągania, oraz pęcznienia w rozpuszczalnikach organicznych (benzenie, benzynie, letnim smarze samochodowym) i wodzie.

TABLICA 4

Badanie wpływu Resinolu D na gumę z klejem				Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona					
Próbki w stanie świeżym									
Temper. wulkanizacji	Czas wulkanizacji	A	B	A/B		A	B	A/B	C
				1000					
Badanie mieszanki podstawowej									
138°	60'	712	232	165	611	106	64	—61,2%	
"	70'	686	220	151	566	91	52	—65,5%	
"	80'	704	234	165	563	100	56	—66%	
143°	50'	703	233	164	566	83	47	—71,3%	
"	60'	686	240	165	545	88	48	—70,9%	
"	70'	673	228	153	441	65	29	—81%	
147°	40'	679	251	170	433	50	22	—87%	
"	50'	673	214	144	479	64	31	—77%	
"	60'	686	233	160	511	27	14	—	
Badanie mieszanki z klejem									
138°	25'	654	219	143	589	129	76	—46,8%	
"	30'	646	217	140	600	145	87	—37,8%	
"	35'	656	248	163	576	148	85	—47,7%	
"	40'	636	237	151	508	135	69	—54,3%	
"	50'	623	241	150	591	175	103	—31,3%	
143°	15'	654	214	140	540	95	51	—62,8%	
"	20'	674	243	164	627	160	100	—39%	
"	25'	643	240	154	605	166	101	—34,4%	
"	30'	608	205	124	550	169	93	—25%	
147°	15'	662	209	138	615	137	84	—39%	
"	20'	646	252	163	611	179	119	—25,7%	
"	25'	641	260	167	608	186	113	—32,3%	
"	40'	608	247	150	529	139	72	—52%	

TABLICA 5

Badanie wpływu Resinolu F na gumę z klejem

Badanie mieszanki podstawowej									
133°	15'	723	154	111	733	247	181	+63%	
"	20'	726	247	179	680	283	192	+7,2%	
"	35'	683	257	188	662	316	209	+11,1%	
"	30'	696	310	216	616	265	163	—24,5%	
143°	10'	723	254	184	689	304	209	+13,6%	
"	12'	391	242	167	670	303	203	+21,5%	
"	15'	680	281	191	611	255	156	—18,3%	
"	20'	663	280	186	633	267	169	—9,1%	
"	25'	670	284	190	614	241	148	+22,1%	
Badanie mieszanki z klejem									
133°	-8'	680	224	152	645	262	169	+11,1%	
"	10'	654	232	152	583	239	139	—8,5%	
"	12'	689	291	200	610	284	173	—13,5%	
"	15'	660	286	189	612	294	180	—4,7%	
"	20'	637	281	179	592	295	174	+2,8%	
143°	6'	655	253	166	623	281	175	+5,4%	
"	8'	626	271	170	579	289	167	—1,7%	
"	10'	641	284	182	583	280	163	—10,4%	
"	12'	612	275	168	550	250	138	—19%	
"	15'	606	264	158	550	247	136	—12,6%	

TABLICA 6

Badanie wpływu Resinolu M na gumę z klejem

Badanie mieszanki podstawowej									
125°	50'	762	204	155	726	231	168	+8,3%	
"	60'	762	214	163	729	237	173	+6,1%	
"	70'	733	200	147	720	233	168	+14,2%	
135°	25'	770	182	140	750	229	172	+22,8%	
"	35'	774	200	155	736	242	178	+14,8%	
"	45'	726	209	152	713	236	168	+10,5%	
"	50'	736	230	169	706	220	155	—8,3%	
143°	20'	758	187	142	727	221	161	+13,3%	
"	25'	758	212	161	678	206	140	—13,1%	
"	30'	727	186	135	666	186	124	—9,1%	
"	40'	721	191	138	637	160	102	—26,1%	
Badanie mieszanki z klejem									
125°	40'	630	266	168	550	279	153	—9%	
"	50'	616	258	159	555	272	151	—5%	
"	60'	603	260	157	537	266	143	—8,9%	
135°	8'	712	221	157	612	269	165	+5%	
"	12'	709	244	171	616	288	177	+3,5%	
"	15'	679	242	164	608	284	173	+5,4%	
"	20'	647	248	160	578	287	166	+3,7%	
"	25'	610	243	148	558	287	160	+8,1%	
"	30'	600	214	128	597	206	123	—3,9%	
"	20'	670	269	180	606	294	178	—1,1%	
"	30'	650	262	170	586	286	168	—1,1%	
143°	6'	676	241	163	612	293	179	+9,8%	
"	8'	671	251	168	596	295	176	+4,7%	
"	10'	656	248	163	566	276	156	+4,3%	
"	12'	646	253	163	563	281	164	+0,6%	
"	15'	638	254	162	541	276	149	—7,9%	

Objaśnienia do tablic:

A—Wydłużenie w %. B—Wytrzymałość w kg/cm². $\frac{A \cdot B}{1000}$ — Iloczyn natężenia. C — Zmiana iloczynu natężenia. D — Sztywność w kg/cm².

TABLICA 7

Badanie wpływu Resinolu T na gumę z klejem

Próbki w stanie świeżym					Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona			
Temper. wulkanizacji	Czas wulkanizacji	A	B	A.B 1000	A	B	A.B 1000	C
Badanie mieszanek podstawowej I								
125°	12'	727	319	232	650	265	172	-25,8%
"	15'	712	284	202	656	277	182	-9,9%
"	20'	686	329	226	605	297	180	-20,3%
"	25'	633	272	172	555	221	123	-28,4%
Badanie mieszanek podstawowej II								
125°	15'	733	275	202	653	264	172	-14,8%
"	20'	657	296	194	583	276	161	-17,0%
"	25'	588	250	147	500	182	91	-38%
Badanie mieszanek I z klejem								
125°	6'	650	299	194	590	260	153	-21,1%
"	8'	650	310	202	569	269	153	-24,2%
"	10'	637	301	192	562	271	152	-20,8%
"	12'	620	302	187	562	277	156	-16,5%
"	15'	596	296	176	547	275	150	-14,7%
Badanie mieszanek II z klejem								
125°	6'	621	289	179	508	234	119	-33,4%
"	8'	593	289	171	503	237	119	-30,4%
"	10'	576	293	169	512	261	134	-20,7%
"	12'	563	286	161	487	249	121	-24,8%

TABLICA 8

Badanie wpływu sadzy Mikronex na własności mechaniczne mieszanek gumowych z klejem

Próbki w stanie świeżym					Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona				
Czas wulkanizacji	D	A	B	A.B 1000	D	A	B	A.B 1000	C
Mieszanka podstawowa z sadzą Mikronex									
15'	62	620	259	161	61	566	170	96	-40,3%
25'	73	619	283	175	69	530	160	85	-51,4%
30'	81	612	287	176	70	486	143	69	-60,7%
35'	87	566	281	159	75	467	131	61	-61,6%
Mieszanka z 25% kleju kostnego									
8'	103	512	226	116	90	453	149	67	-42,2%
12'	117	500	238	119	98	433	144	62	-47,8%
15'	131	472	235	111	102	274	122	46	-58,5%
20'	129	474	234	111	105	372	123	46	-58,5%
25'	143	430	220	95	106	321	111	36	-62,1%
Mieszanka z 15% kleju kostnego									
10'	70	578	219	127	73	489	135	66	-48,3%
12'	82	550	231	127	75	469	133	62	-51,2%
15'	83	558	234	131	77	471	136	64	-51,1%
20'	103	524	237	124	87	378	108	41	-66,9%
25'	123	491	247	121	96	308	100	31	-74,4%

TABLICA 9

Badania wpływu sadzy Thermax na własności mechaniczne mieszanek gumowych z klejem

Mieszanka podstawowa									
Czas wulkanizacji	D	A	B	A.B 1000	D	A	B	A.B 1000	C
12'	28	672	215	144	39	624	216	135	-6,2%
15'	30	662	217	144	40	606	203	123	-14,5%
20'	34	626	204	128	44	579	188	109	-14,8%
25'	37	621	206	128	45	570	175	100	-21,8%
30'	38	611	203	124	45	554	169	94	-24,1%
Mieszanka z 25% kleju kostnego									
6'	50	591	192	113	83	413	168	69	-38,9%
8'	60	572	197	113	90	470	179	84	-25,6%
10'	58	578	199	115	98	450	176	79	-31,3%
12'	70	554	198	110	103	433	168	73	-33,6%
15'	76	533	197	105	104	413	159	66	-37,1%

W poprzednim artykule została podana metoda badań wytrzymałościowych gumy i przyspieszonego starzenia. Na tym miejscu należy więc omówić wszelkie inne próby, dające w całości właściwości danej mieszanki gumowej i jej możliwości zastosowania w technice.

S z t y w n o ś ć określa się w czasie prób wytrzymałościowych na dynamometrze Schoppera, przeliczając obciążenie odczytane, potrzebne do wydłużenia próbki o 300% pierwotnej długości, na kg/cm².

O d p o r n o ś ć na ścieranie wyraża się współczynnikiem ścieralności. Współczynnik ścieralności określa ilość obrotów taśmy ścierającej, potrzebną do starcia 1 mm grubości gumy. Aparat, służący do tych pomiarów powszechnie używany, jest konstrukcji Bureau of Standards w Washingtonie. Probki do tego celu używane mają wymiary 25·20·10 mm.

T w a r d o ś ć określa się na aparacie Schoppera kulką o średnicy 10 mm pod obciążeniem 1 kg. Cyfry, podawane w tablicach, są średnimi wartościami otrzymanych po 5" i 30" obciążenia i wskazują ilość mm, o które zagłębia się kulka w gumie. Grubość próbek, używanych do pomiarów, winna wynosić ok. 10 mm.

O d p o r n o ś ć na niskie temperatury t. zw. zamrażalność określa się w naczyniu Dewara, przy czym niską temperaturę osiąga się za pomocą mieszaniny alkoholu etylowego i stałego dwutlenku węgla. Probki, używane do badań, mają postać kólek o średnicy 22 mm. Podstawą do obliczeń jest połowa obwodu danej próbki, t. j. 34,5 mm. Aparat do tych pomiarów został skonstruowany w kraju.

T r w a ł e o d k s z t a ł c e n i e pod wpływem rozciągania określa się bardzo prosto. Probki, wycięte normalną sztancą, zamocowuje się obydwoma końcami w odpowiednich uchwytach. Na próbce zaznacza się pewną ilość mm i wyciąga się ją o 300% pierwotnej długości. Odkształcenie mierzy się po 5 min. i 24 godz. odpoczynku próbki. Ilość mm ponad pierwotnie mierzoną długość daje trwałe odkształcenie bezwzględne.

W d z i e r n o ś ć oznacza się metodą, która w tej chwili jest dopiero dokładnie opracowywana w laboratorium i dokładnych danych cyfrowych z tych badań podać jeszcze nie można. Można tylko z wyników orientacyjnych porównać jakość mieszanek między sobą.

P ę c z n i e n i e w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie określano wagowo. We wszystkich doświadczeniach starano się utrzymać mniej więcej temperaturę otoczenia o przeciętnie 20°.

1. Wpływ sadzy na gumę z klejem.

Badania przeprowadzono z trzema gatunkami sadzy: sadzą aktywną Mikronexem, z sadzą zupełnie nieaktywną—Thermaxem która polepsza tylko wytrzymałość na rozerwanie i z sadzą krajową Carboną 101, o ustalonych już własnościach, która zajmuje miejsce pośrednie pomiędzy dwiema powyższymi.

Każdą tego rodzaju mieszankę poddawano szeregom prób następujących: wytrzymałości na rozerwanie, sztuczemu starzeniu, sztywności, odporności na ścieranie, twardości, odporności na niskie temperatury, pęcznieniu w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie, wreszcie wdzierności (*Kerbzähigkeit*). Wszystkie te badania przeprowadzono z gumą w stanie świeżym. Mieszanki badane były o identycznym składzie—typu mieszanki protektorowej: Smoked sheets 100 cz., stearyny 3 cz., tlenku cynku 5 cz., siarki 2,5 cz., sadzy 40 cz., Resinolu M—1 cz.

W wypadku użycia półsmoły do mieszanek odrzucono stearynę, zastępując ją tym produktem w odpowiedniej ilości. Jak już wspomniane było na początku tego artykułu, kleju dodawano stale 25 cz. na 100 cz. kauczuku.

Mieszanki z sadzą *Mikronex* dały następujące wyniki: klej wpłynął niekorzystnie na własności mechaniczne (tablica 8), na odporność na niskie temperatury, i na ścieranie (tablica 13). Wyraźnie widać, że klej dezaktywuje *Mikronex*. Polepsza się natomiast sztywność (tablica 8), dalej twardość (tablica 13) i pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych (tablica 14).

Danych liczbowych stałej deformacji w niskich temperaturach nie podajemy.

Ponieważ nie przewidywano tak negatywnych wyników z sadzą *Mikronex*, przeto wykonano dodatkowo mieszanki z 15% kleju w mieszankach. Otrzymano jednak potwierdzenie wyników poprzednich, a tylko korzystniejsze cyfry dla odporności na ścieranie (tablica 13). Klej w tym wypadku na wdzierność nie wpływa.

Mieszanki z sadzą *Thermax* dają najłabsze wyniki. Klej wpływa korzystnie jedynie na twardość, sztywność i na pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych. Wszystkie inne własności, jak widać z tablic 9, 13 i 14, klej pogarsza w dużym stopniu.

Przeprowadzając badania z *Carboną 101* i z klejem jednocześnie zbadano możliwości użycia do tych mieszanek półsmoły i gudronu stearynowego.

Mieszanki z *Carboną 101* i z klejem zachowują się podobnie pod względem wytrzymałościowym, odporności na ścieranie, odporności na niskie temperatury i twardości, jak z sadzami, omówionymi powyżej. Na-

TABLICA 10

Badanie wpływu sadzy Carbony 101 na własności mechaniczne mieszanek gumowych z klejem

Czas wulkanizacji	Próbki w stanie świeżym				Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona				
	D	A	B	$\frac{A \cdot B}{1000}$	D	A	B	$\frac{A \cdot B}{1000}$	C
Mieszanka podstawowa									
15'	49	574	174	100	61	550	170	94	-6,0%
20'	57	572	190	109	63	522	162	85	-22,0%
30'	61	569	195	111	66	528	162	86	-22,5%
40'	79	533	201	107	68	480	124	60	-43,9%
Mieszanka z 25% kleju kostnego									
8'	76	455	129	59	85	429	126	55	-6,8%
12'	95	441	154	68	97	393	128	51	-25,0%
15'	104	426	151	64	107	375	126	47	-26,5%
20'	106	428	148	63	104	362	116	42	-33,3%
30'	126	369	153	56	—	283	105	30	-46,4%

TABLICA 11

Badanie mieszanek z sadzą Carboną 101 przy użyciu w zastępstwie stearyny—półsmoły.

Mieszanka podstawowa z 3% półsmoły.									
15'	37	600	156	94	49	573	160	92	-2,1%
20'	42	583	162	94	52	545	148	81	-13,8%
25'	42	587	161	95	46	570	135	77	-18,9%
40'	54	571	172	98	68	546	110	60	-38,7%
Mieszanka podstawowa z 5% półsmoły									
20'	43	600	173	104	46	570	131	75	-27,8%
25'	45	583	177	103	47	563	125	70	-32,0%
30'	45	616	185	114	46	570	121	69	-39,4%
40'	56	583	187	109	48	521	96	50	-54,1%

TABLICA 12

Badanie wpływu kleju kostnego na własności mechaniczne mieszanek gumowych z sadzą Carboną 101, przy użyciu półsmoły.

Mieszanka z sadzą Carboną 101 z 25% kleju i 5% półsmoły.									
8'	61	504	129	65	65	463	109	50	-23,0%
12'	75	479	149	71	73	326	107	46	-35,2%
15'	83	466	147	69	84	410	111	46	-33,3%
20'	84	470	149	70	80	405	105	43	-38,5%
30'	88	433	137	59	74	304	75	23	-61,0%

TABLICA 13

Badanie wpływu kleju na współczynnik ścieralności i na twardość mieszanek z sadzami.

Rodzaj mieszanki	Czas wulkanizacji	Współczynnik ścieralności	Twardość
Mieszanka podstawowa z Mikronexem	35'	150	0,52
Mieszanka z 25% kleju kostnego z sadzą Mikronex	13'	119	0,46
„ „	17'	125	0,45
„ „	30'	137	0,52
Mieszanka z 15% kleju kostnego z Mikronexem	20'	150	0,53
Mieszanka podstawowa z sadzą Thermax	20'	92	0,72
Mieszanka z sadzą Thermax z 25% kleju	15'	85	0,63
Mieszanka z Carboną 101 podstawowa	35'	85	0,60
Mieszanka z Carboną 101 z 25% kleju	17'	81	0,53
Mieszanka podstawowa z Carboną 101 z 5% półsmoły	35'	81	0,60
Mieszanka z Carboną 101 z 25% kleju i 5% półsmoły	17'	67	0,52

TABLICA 14

Badanie wpływu kleju na pęcznienie mieszanek gumowych z sadzami w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie.

Rodzaj mieszanki	Czas pęcznienia w godz.	Benzen %	Benzyna %	Olej lekki samochodowy %	Woda %
Mieszanka podstawowa z Mikronexem . . .	24	195,6	141,8	10,4	0,27
Mieszanka z Mikronexem z 25% kleju . . .	24	162,6	118,2	8,12	1,11
	72	169,5	124,0	—	—
Mieszanka z Mikronexem z 15% kleju . . .	24	189,2	122,5	9,9	1,04
	48	192,5	126,5	14,2	1,45
	72	198,8	130,9	17,9	1,87
Mieszanka podstawowa z Thermaxem . . .	24	229,1	177,2	13,4	0,295
	48	231,4	179,7	18,8	0,54
	72	233,2	184,3	22,5	0,635
Mieszanka z Thermaxem z 25% kleju . . .	24	190,2	153,6	11,4	1,70
	48	195,3	154,0	16,1	2,32
	72	195,3	155,6	19,4	2,84
Mieszanka podstawowa z Carboną 101 . . .	24	206	156,4	11,35	0,41
	48	209,6	156,9	17,15	0,705
	72	211,2	158,4	19,75	0,74
Mieszanka z Carboną 101 z 25% kleju . . .	24	156,7	107,9	11,4	1,7
	48	160,9	110,4	14,1	2,4
	72	163,6	114,5	17,4	3,05
Mieszanka z Carboną 101 z 5% półsmoły . . .	24	209,5	155,9	11,08	0,46
	48	211,3	157,3	16,75	0,705
	72	212,7	157,5	20,6	0,79
Mieszanka z Carboną 101 z 25% kleju i 5% półsmoły . . .	24	170,1	133,5	10,0	1,64
	48	171,5	134,1	15,0	2,31
	72	—	135,6	18,1	2,72

TABLICA 15

Wpływ kaolinu na własności mechaniczne mieszanki z klejem kostnym.

Próbki w stanie świeżym					Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona				
Czas wulkanizacji	D	A	B	A.B/1000	D	A	B	A.B/1000	C
Mieszanka podstawowa									
20'	28	672	187	126	34	655	206	135	+ 7,1%
25'	29	683	196	134	34	637	194	124	— 7,4%
30'	30	658	184	121	34	539	181	116	— 4,1%
35'	29	660	178	117	33	639	175	112	— 4,2%
Mieszanka z klejem kostnym									
6'	45	583	191	111	73	536	215	113	+ 1,8%
8'	60	562	218	123	83	476	190	90	— 26,8%
12'	60	554	215	119	84	470	190	89	— 25,2%
15'	66	527	207	109	85	404	146	59	— 55,04%

tomiast wybitne zmniejszenie pęcznienia w takich rozpuszczalnikach, jak w benzynie i benzenie (tablica 14), oraz znaczne powiększenie sztywności (tablica 10), przemawia na korzyść użycia kleju kostnego do mieszanek z Carboną 101. Spostrzeżenie to jest tym bardziej wartościowe, że Carbona 101 jest sadzą krajową. Należy przy tym zaznaczyć, że sadz nieaktywnych używa się do uszczelnień i przewodów, stykających się z olejami i rozpuszczalnikami organicznymi.

Bardzo interesujące wyniki otrzymano z półsmołą stearynową z Carboną 101 i z klejem. Z tablicy 11 i 12 widać, że półsmoła może zastąpić w zupełności stearynę w stosunku następującym: 3 cz. stearyny do 5 cz. półsmoły. Korzyść zastosowania będzie niewątpliwa, gdyż przy użyciu półsmoły znacznie zwiększa się odporność na niskie temperatury.

Gudron stearynowy natomiast nie nadaje się do mieszanek gumowych tak z klejem, jak i bez kleju. Mieszanki, zawierające go, nie wytrzymują próby 96 godz. sztucznego starzenia, bowiem już po 72 godz. ulegają zestarzeniu.

Wobec negatywnych wyników nie podano danych liczbowych z tych badań.

2. Wpływ tlenku magnezu.

W związku ze zbadanymi już sadzami należało opracować mieszanki z tlenkiem magnezu i z sadzą, a to z tych przyczyn, że MgO , dodawany w ilości 3—5% do mieszanek, zawierających sadze, zwiększa znacznie ich sztywność. Wbrew wszelkim przewidywaniom otrzymano negatywne wyniki tak w wypadku mieszanki podstawowej z sadzą Carboną 101, jak i mieszanki z tą sadzą i z klejem. Wyniki te jednak nie były przypadkowe, gdyż mieszanki powtarzano trzykrotnie. Tlenek magnezu dodawany był w ilościach 3, 5 i 10 cz. na 100 cz. kauczuku.

Skład mieszanek pozostał taki, jak z sadzami.

3. Wpływ kaolinu.

W badaniach mieszanek z kaolinem uwzględniono poza własnościami mechanicznymi i starzeniem, próby twardości, współczynnika ścieralności, wzdierności, odkształcenia pod wpływem rozciągania, oraz odporności na niskie temperatury. Sposoby wykonania tych badań zostały podane powyżej. Skład mieszanki badanej był następujący: Smoked sheets 100 cz., tlenku cynku 5 cz., siarki 2,5 cz., stearyny 2 cz., kaolinu 30 cz., Vulcacitu M—1 cz., kleju 25 cz.

Porównując wyniki, otrzymane z mieszanki podstawowej z kaolinem i mieszanki z klejem kostnym widzi się, iż dodanie kleju do tych mieszanek zwiększa wyraźnie wytrzymałości na rozzerwanie i sztywność (tabl. 15) jakkolwiek iloczyn natężenia spada. Spadek iloczynu natężenia po starzeniu jest większy w mieszanke z klejem niż w podstawowej, ale nie przekracza granicy przyjętych norm (30% straty iloczynu natężenia po 96 godz. przyspieszonego starzenia).

Wszystkie inne własności (tablica 16), jak twardość, współczynnik ścieralności, pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych przemawiają na korzyść zastosowania kleju do tych mieszanek. Trwałe odkształcenie mieszanek z klejem jest duże, bo 10% po 24 godz. odpoczynku próbki, ale warunki techniczne odbioru wyrobów gumowych z gumy miękkiej przewidują do 10% trwałego odkształcenia.

Odporność na niskie temperatury mieszanek z klejem jest dużo gorsza, niż mieszanki podstawowej, ale również nie jest zła.

4. Wpływ kredy.

Badanie wpływu kredy na mieszanki gumowe z klejem ma bardzo duże znaczenie dla techniki gumowej. Kreda jest najgorszym napełniaczem, bardzo często używanym w przemyśle gumowym, w wypadkach, gdzie nie zależy na dobrych wytrzymałościach wyrobu. Napełniacz całkowicie obojętny okazał się z klejem zupełnie niezły.

Znaczenie dodatku kleju kostnego w tym wypadku specjalnie się uwypukla. Jeżeli uwzględnić taniść kredy (do 12 gr. za 1 kg) i możliwość jej zastosowania tylko do tanich wyrobów, to dodanie małych ilości kleju do mieszanek podnosi ogromnie wartość gumy, a tym samym zwiększa odpowiednio możliwości jej zastosowania.

Skład mieszanki pozostał taki, jak z kaolinem, z tą zmianą, że zamiast kaolinu brano 50 cz. i 100 cz. kredy na 100 cz. kauczuku.

Rozpatrując teraz otrzymane wyniki trzeba stwierdzić, że przy użyciu 100 cz. kredy w mieszance z klejem, wytrzymałość wzrosła i prawie dwukrotnie wzrosła sztywność, wydłużenie zmniejszyło się (tablica 17). Dalej okazuje się, że mieszanki z 50 cz. i 100 cz. kredy z klejem dają lepszą twardość i wdzierność oraz mniejsze pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych; to ostatnie korzystniejsze jest przy zawartości 50 cz. kredy; szczególnie widać wybitne zmniejszenie pęcznienia w benzenie i benzynie.

5. Wpływ bieli cynkowej ZnO.

Użycie bieli cynkowej do mieszanek z klejem dało podobne wyniki do wyników, otrzymanych przy użyciu sadz aktywnych do tychże mieszanek. Potwierdziło to przypuszczenia, że klej obok napełniaczy aktywnych wywiera ujemny wpływ na jakość mieszanek. W tym wypadku otrzymano zmniejszenie zarówno wytrzymałości, jak i wydłużenia tak, że dalszym próbom mieszanek nie poddawano i wyników liczbowych nie ujęto w tablice.

6. Wpływ litoponu.

Litopon jest napełniaczem obojętnym i przypuszczalnie dlatego z klejem daje zupełnie dobre rezultaty.

Skład mieszanek, taki jak z kaolinem, tylko wzamian kaolinu używano 50 cz. i 100 cz. litoponu na 100 cz. smoked sheets. Mieszanki z 50 cz. litoponu i z klejem dają lepsze wyniki niż mieszanki z 100 cz. litoponu i z klejem. A więc w tym pierwszym wypadku znacznie wzrosła wytrzymałość na rozerwanie i dwukrotnie wzrosła sztywność, w stosunku do mieszanki zasadniczej, przy identycznym prawie iloczynie natężenia

(tablica 19). Starzenie się obydwu mieszanek jest bardzo dobre.

Wobec dodatnich rezultatów z mieszankami z klejem, zawierającymi 50 cz. litoponu na 100 cz. kauczuku poddano je dalszym próbom, a mianowicie zbadano: pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie, twardość, odporność na ścieranie

TABLICA 16

Własności fizyczne mieszanki z kaolinem i z kaolinem i klejem.

Pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie.

Rodzaj mieszanki	Czas pęcznienia w godz.	w wodzie w %	w letnim smarze samochodowym w %	w benzenie w %	w benzynie w %
Mieszanka podstawowa	24	0,29%	8,67%	258,25%	199,6%
	48	0,51%	13,15%	267,9%	201,9%
	72	0,57%	16,15%	269,5%	201,55%
Mieszanka z klejem	24	1,37%	7,98%	209,4%	164,8%
	48	2,04%	11,75%	213,2%	166,2%
	72	2,41%	14,45%	215,8%	167,05%

Odporność na niskie temperatury.

Rodzaj mieszanki	Temp. zamrażania	Wydłużenie próbki 100%	Wydłużenie próbki do 200%	Wydłużenie próbki do 300%	Wydłużenie próbki do 400%
Mieszanka podstawowa	-10°	3,1	8,47	17,8	33,3
	-40°	16,6	40,7	70,0	80,5
Mieszanka z klejem	-10°	13,9	55,3	71,6	73,5
	-40°	50,7	82,6	86	87

Twardość, współczynnik ścieralności i trwałe odkształcenie pod wpływem rozciągania.

Rodzaj mieszanki	Twardość	Spółcz. ścieralności	Trwałe odkształc. po 5' w %	Trwałe odkształc. po 24 g w %
Mieszanka podstawowa	0,756	63,9	10%	6%
Mieszanka z klejem	0,672	66,7	14%	10%

TABLICA 17

Wpływ kleju na własności mechaniczne mieszanek z kredą.

Czas wulkanizacji	Próbki w stanie świeżym				Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona				
	D	A	B	A/B 1000	D	A	B	A/B 1000	C

Mieszanki podstawowe i 50% kredy

10'	23	691	190	131	34	644	207	133	+ 1,5%
15'	26	683	202	138	36	626	203	127	- 7,9%
20'	30	666	198	132	38	616	197	121	- 8,3%
25'	28	673	188	127	37	620	175	109	-14,1%
30'	28	673	178	120	36	616	168	103	-14,1%

Mieszanka podstawowa i 100% kredy

25'	34	576	132	76	43	541	128	69	- 9,2%
30'	36	590	138	81	42	537	120	64	-20,1%
35'	35	572	130	74	41	554	117	65	-12,1%

Mieszanka z klejem i 50% kredy

6'	39	600	188	113	67	519	194	101	-10,6%
8'	45	596	198	118	75	500	192	96	-18,2%
12'	49	554	187	104	77	487	183	89	-14,4%
15'	50	563	190	107	75	478	180	86	-19,6%

Mieszanka z klejem i 100% kredy

6'	58	496	147	73	83	424	142	60	-17,8%
8'	67	476	149	71	80	416	138	57	-19,7%
12'	76	458	148	68	82	400	135	54	-20,5%
15'	74	450	140	63	80	395	127	50	-20,6%

oraz trwałą deformację pod wpływem rozciągania.

Z prób tych okazało się (tablica 20), że zawartość kleju w mieszankach zmniejsza pęcznienie w benzenie, smarze, a szczególnie w benzynie, oraz zwiększa twardość. Spółczynnik ścieralności pozostaje bez zmian. Trwała deformacja zwiększa się przez dodanie kleju, ale mieści się w granicach,

dopuszczalnych przez warunki techniczne odbioru wyrobów gumowych.

Poza wyżej opisanymi napełniaczami zbadano jeszcze wpływ takich napełniaczy, które nadają specjalne własności gumie, a więc np. ziemi okrzemkowej i barytu, wpływających na kwasoodporność gumy, oraz wpływ jednego z napełniaczy organicznych, jakim jest faktysy.

TABLICA 18

Własności fizyczne mieszanek z kredą, z kredą i klejem.

Pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie

Rodzaj mieszanki	Czas wulkanizacji	w wodzie w %	w lein. smarze samochodowym w %	w benzeniu w %	w benzynie w %
Mieszanka podstawowa z 50 cz. kredy . . .	24	0,29	8,58	227,2	172,4
	48	0,45	12,84	231,15	174,24
	72	0,54	15,7	232,31	175,68
Mieszanka z 50 cz. kredy i klejem . . .	24	1,17	7,92	185,05	144,5
	48	1,80	12,0	188,01	146,0
	72	2,30	14,57	189,76	146,65
Mieszanka podstawowa z 100 cz. kredy . . .	24	0,2	5,46	158,05	118,2
	48	0,34	8,42	160,00	119,85
	72	0,45	10,46	160,56	120,2
Mieszanka z 100 cz. kredy i klejem . . .	24	1,08	6,31	144,1	111,7
	48	1,57	9,35	146,75	113,75
	72	2,02	11,46	147,08	114,4

Twardość i spółcz. ścieralności

Rodzaj mieszanki	Twardość	Spółcz. ścieralności
Mieszanka podst. 250 cz. kredy	0,733	58,3
Mieszanka z 50 cz. kredy i klejem	0,610	55,1
Mieszanka podst. z 100 cz. kredy	0,586	40,3
Mieszanka z 100 cz. kredy i klejem	0,524	41,4

TABLICA 19

Wpływ kleju na własności mechaniczne mieszanek z litoponem.

Próbki w stanie świeżym					Po 96 godz. przyśpieszonego starzenia w bombie Emersona				
Czas wulkanizacji	D	A	B	A.B / 1000	D	A	B	A.B / 1000	C
Mieszanka podstawowa i 50% litoponu									
20'	16	683	131	89	22	703	207	146	+65,1
30'	21	733	202	148	25	683	206	142	- 4,0%
40'	25	700	202	141	28	646	186	120	-14,8%
Mieszanka podstawowa i 100% litoponu									
15'	24	633	138	87	35	636	193	123	+41,3%
25'	30	654	186	122	40	612	192	118	- 3,2%
30'	30	654	188	123	37	620	186	115	- 6,5%
40'	35	645	173	112	37	604	160	96	-14,2%
Mieszanka z klejem i 50% litoponu									
6'	39	612	204	125	62	593	246	146	+17,08
8'	44	619	225	139	68	563	239	135	- 2,8%
12'	53	603	236	142	72	562	240	135	- 4,9
15'	56	587	233	137	73	545	232	126	- 8,03%
Mieszanka z klejem i 100% litoponu									
6'	46	562	170	96	81	483	182	88	- 8,3%
8'	54	550	180	99	89	478	188	90	- 9,9%
12'	62	533	183	98	93	456	177	81	-17,3%
15'	63	537	180	97	96	454	177	80	-17,5%

7. Wpływ faktysy.

Przy badaniu wpływu faktysy chodziło tylko o zbadanie zachowania się kleju kostnego wobec napełniaczy organicznych przez określenie własności mechanicznych gumy i starzenia.

Otrzymano wyniki dość odrębne od dotychczasowych.

Klej w mieszance, zawierającej 50% faktysy nie przyśpiesza wulkanizacji, a tylko zwiększa dość znacznie wytrzymałość na rozerwanie. Optimum wulkanizacji jest identyczne dla mieszanki podstawowej i mieszanki z klejem. Starzenie jest gorsze dla mieszanki z faktysą i z klejem (tablica 21). Do mieszanek użyto faktysy brązowej R 17 firmy „Adler” o zawartości siarki wolnej 1,17%. Wobec tego skład mieszanki przedstawiał się następująco: Smoked sheets 100 cz., tlenku cynku 5 cz., stearyny 2 cz., siarki 1,9 cz., Vulc. M.—1 cz., faktysy 50 cz.

8. Wpływ ziemi okrzemkowej i barytu.

Do mieszanek brano 100 cz., ziemi okrzemkowej i 100 cz. barytu, poza tym skład mieszanek pozostał taki, jak z kaolinem.

Mieszanki z ziemią okrzemkową i z klejem nie dały pożądaných wyników, gdyż wytrzymałość ich i wydłużenie zmniejszyło się w stosunku do mieszanki podstawowej. Wobec tego nie poddawano ich dalszym próbom na kwasoodporność. Natomiast, jeśli chodzi o mieszanki z barytem i klejem, otrzymano rezultaty zadowalające. Pomimo spadku iloczynu natężenia, wyraźnie wzrosły wytrzymałości na rozerwanie i dwukrotnie sztywności. Wobec tego mieszanki te poddano badaniu na kwasoodporność.

Badanie to wykonano w następujący sposób: próbki, wycięte normalną sztancą 105·6 mm. zanurza się do kwasu solnego o 6° Bé (c. wł. 1,045—9,16%) na 24 godz. (Próbki te wulkanizowane są w optymalnych czasach wulkanizacji). Po obsuszeniu próbek i obejrzeniu ich pod szkłem powiększającym, poddaje się przyśpieszonemu starzeniu w bombie Emersona w ciągu 96 godz. Następnie zrywa się normalnie na dynametrze Schoppera. Strata własności mechanicznych, wyrażająca się spadkiem iloczynu natężenia większym, niż normalnie, mówi o więk-

szej lub mniejszej sile działania kwasu solnego na daną mieszankę.

Mieszanki—z barytem—podstawowa i z klejem wytrzymały zupełnie próby kwasoodporności, przy czym okazało się, że mieszanka podstawowa zestarzała się o ok. 2,6%, a mieszanka z klejem o ok. 7,3% bardziej niż normalnie (tablica 22).

Następnie celem uodpornienia mieszanek z klejem na działanie wody wykonano dodatkowo (poza planem) mieszanki z 3% lanoliny i z kredą. Skład mieszanek pozostał taki, jak z kredą.

Porównując wyniki tablica 23 (mieszanki z lanoliną) z tablicą 18 (mieszanki z kredą) można stwierdzić, że dodatek lanoliny zmniejsza pęcznienie mieszanki z klejem o ok. 10% (po 72 godz. pęcznienia). Przy tym dodatek lanoliny nie wpływa ujemnie na własności mechaniczne gumy, ani z klejem, ani też bez kleju.

Na zakończenie badań, celem sprawdzenia, jak w rzeczywistości klej zachowuje się w mieszance technicznej, wykonano płytę podłogową o składzie następującym: Smoked sheets 100 cz., kredy 200, kaolinu 100, kleju 25, tlenku cynku 35 cz., litoponu 10 cz., barytu 25 cz., stearyny 1,25 cz., siarki 2 cz., Resinolu T—0,5 cz.

TABLICA 20

Własności fizyczne mieszanek z litoponem i z litoponem i z klejem.

Pęcznienie w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie

Rodzaj mieszanki	Czas wulkanizacji	w wodzie w %	w letnim smarze samochodowym w %	w benzynie w %	w benzynie w %
Mieszanka podstawowa z 50 cz. litoponu	24 g.	0,54	9,04	262,9	199,72
	48 „	0,77	12,8	264,1	201,85
	72 „	0,90	16,03	266,45	202,23
Mieszanka z 50 cz. litoponu z klejem . .	24 „	1,30	7,38	193,08	147,04
	48 „	1,95	10,39	193,68	148,77
	72 „	2,38	12,96	194,12	149,08

Twardość, spłcz. ścieralności i trwałe odkształcenie pod wpływem rozciągania

Rodzaj mieszanki	Twardość	Spłcz. ścieralności	Pozost. deform. po 5 w%	Pozost. deformacja po 24 g.
Miesz. podstawowa z 50 cz. lit.	0,848	74,4	6%	4%
Miesz. z 50 cz. litop. i klejem . .	0,688	74,0	11%	8%

TABLICA 21

Wpływ faktysy na własności mechaniczne mieszanek gumowych z klejem.

Czas wulkanizacji	Próbki w stanie świeżym			Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona			
	A	B	A.B/1000	A	B	A.B/1000	C
Mieszanka podstawowa.							
15'	766	95	73	683	117	80	+ 9,6%
20'	766	114	87	646	104	67	-22,9%
30'	756	112	85	600	80	48	-43,5%
40'	726	107	78	579	74	43	-57,6%
Mieszanka z klejem							
12'	643	115	74	525	113	59	-20,2%
15'	637	128	82	521	124	65	-20,7%
20'	656	143	94	472	107	51	-45,7%
25'	637	146	93	491	116	57	-38,7%

TABLICA 22.

Wpływ barytu na mieszanki gumowe z klejem

Czas wulkanizacji	Próbki w stanie świeżym				Po 96 godz. przyspieszonego starzenia w bombie Emersona				
	D	A	B	A.B/1000	D	A	B	A.B/1000	C
Mieszanka podstawowa									
12'	—	710	142	101	30	641	161	103	+ 1,9%
15'	24	691	166	115	28	650	168	109	- 5,2%
20'	26	669	163	109	29	646	157	101	- 7,3%
30'	26	669	158	106	29	591	130	77	-27,3%
Mieszanka z klejem									
3'	40	589	165	97	52	528	174	92	-5,15%
8'	43	572	166	95	56	506	168	85	-10,5%
12'	49	556	172	96	56	495	160	79	-17,7%
15'	50	560	172	96	60	504	171	86	-10,4%

Oporność na kwas solny miesz. podstawowej i miesz. z klejem

24	691	166	115	30	620	171	106	- 7,8%
49	556	172	96	60	469	154	72	-25,0%

TABLICA 23.

Wpływ lanoliny na gumę z klejem i kredą

Mieszanka podstawowa.

Rodzaj mieszanki	Czas wulkanizacji	w wodzie w %	w letnim smarze samochodowym w %	w benzynie w %	w benzynie w %					
Mieszanka podstawowa	25'	31	624	141	88	38	540	128	69	-21,5%
	30'	30	600	123	74	35	550	121	67	- 9,4%
	35'	30	605	123	74	37	549	115	63	-19%
Mieszanka z klejem										
6'	48	516	132	68	65	458	134	61	-10,3%	
8'	54	487	134	65	71	458	149	66	+ 1,5%	
12'	56	511	141	72	70	450	134	60	-16,6%	
15'	54	491	132	65	67	433	125	54	-17,0%	

Wpływ lanoliny na pęcznienie mieszanek w wodzie.

Rodzaj mieszanki	Czas 24 godz.	48 godz.	72 godz.	120 godz.
Mieszanka podstawowa . . .	0,25%	0,355%	0,435%	0,495%
Mieszanka z lanoliną i klejem	1,01%	1,39%	1,79%	2,26%

TABLICA 24.

Własności mieszanek podłogowych z klejem i bez kleju

Rodzaj mieszanki	Wytrzymałość w kg/cm ²	Wydłużenie w %	Twardość w mm.	Spłcz. ścieralności
Mieszanka podstawowa	47	286	0,26	20
Mieszanka z klejem	53	197	0,23	21

Z tego widać, że kleju dodawano na ogólną wagę mieszanki 5%, na ogólną objętość 7,5%. Obliczając teraz cenę jednostki objętości kleju widzi się, że koszt jego dodania zmniejszy się o 33%. Wobec tego, jeżeli rozpatruje się użycie 25 cz. kleju na 100 cz. kauczuku, co odpowiada 5% ogólnej wagi mieszanki, to okazuje się, że 1 kg mieszanki podrożeje o 3,9 gr.; jeżeli się jednocześnie uwzględni odpowiednie zwiększenie objętości mieszanki, przy jej ciężarze wł. 1,9, to zwiększenie ceny będzie wynosiło 2,8 gr. na objętość, odpowiadającą 1 kg.

Przez tak nieznaczne zwiększenie ceny

otrzymuje się następujące plusey (tablica 24): zwiększenie twardości, odporności na ścieranie, wytrzymałości na rozerwanie i sztywności. Wobec tego jasnym się staje, że produkt taki będzie dużo trwalszy w użyciu, lepiej odpowiadający swemu przeznaczeniu i przez to lepiej odpowiadający tym, czy innym warunkom technicznym odbioru.

W n i o s k i.

Reasumując wszystkie wyniki z badań nad przyśpieszaczami i napełniaczami należy wysnuć następujące wnioski:

1) Użycie kleju kostnego do mieszanek z aktywnymi napełniaczami jest niewskazane i wręcz szkodliwe.

2) Użycie kleju do mieszanek z napełniaczami cokolwiek aktywnymi, lub zupełnie obojętnymi jest bardzo korzystne i poprawia ich jakość, a więc możliwość szerszego zastosowania w przemyśle.

3) Korzyści, wypływające z zastosowania kleju z napełniaczami obojętnymi, są następujące:

- a) przyśpieszenie w znacznym stopniu procesu wulkanizacji bez względu na użyty przyśpieszacz (właściwość, występująca bez względu na napełniacz),
- b) zwiększenie wytrzymałości na rozerwanie,
- c) brak ujemnego wpływu na starzenie się mieszanek,
- d) zmniejszenie zdolności pęcznienia mieszanek w letnim smarze samochodowym, benzenie i benzynie,
- e) zwiększenie twardości mieszanek,
- f) polepszenie odporności na ścieranie,
- g) powiększenie sztywności,
- h) ułatwienie w mieszanekach obciążonych wprowadzenia dużych ilości napełniaczy do mieszanek,
- i) możliwości zastosowania mieszanek z klejem do całego szeregu wyrobów technicznych: podłogi, węże gumowe, wszelkiego rodzaju uszczelki, obcasy gumowe, skórguma (z sadzami krajowymi).

Poza wnioskami należy dodać, że na specjalną uwagę zasługuje punkt 3 d), t. j.

zmniejszenie zdolności pęcznienia mieszanek z klejem w rozpuszczalnikach organicznych.

Obecnie wobec olbrzymiego rozwoju na całym świecie komunikacji motorowej kwestia przewodów, uszczelnień i wyrobów odpornych na smary i paliwo ciekłe jest bardzo aktualna. Wszechświatowy przemysł organiczny produkuje specjalne materiały do tego celu; są one bardzo drogie, nie mniej niż zł.10.— za 1 kg; są to neopren, tiokole i Buna N.

Dlatego, jeżeli można zapomocą produktu krajowego i znacznie tańszym kosztem otrzymać podobne własności gumy, jak z wyżej wymienionymi produktami, należy je stosować w jak największych ilościach. Przytym należy zaznaczyć, że produkty w rodzaju neoprenu, tiokolu i Buny N, użyte same przez się z naturalnym kauczukiem, dają dużo słabsze własności mechaniczne od mieszanek zasadniczych. Tak np. tiokol, który najmniej pęcznieje w rozpuszczalnikach z tych produktów, nietylko zmniejsza własności wytrzymałościowe gumy, ale wybitnie zmniejsza jej elastyczność. Tymczasem klej, jak okazało się, dodawany nawet w dość dużych ilościach do kauczuku, nie powoduje straty tych własności, a co do pęcznienia w benzynie, to otrzymuje się analogiczne wyniki, jak z niemieckim syntetycznym kauczukiem „Buna N”.

RESUMÉ.

1. La colle forte n'exerce pas d'influence positive dans les mélanges avec des charges actives.
2. L'addition de la colle forte aux mélanges avec des charges peu actives ou neutres améliore leurs qualités et par suite on obtient:
 - a) l'accélération du procès de vulcanisation (sans égard au genre d'accélérateur et des charges).
 - b) l'augmentation de la résistance à la rupture,
 - c) aucune influence par rapport au vieillissement,
 - d) la diminution du gonflement des mélanges dans les solvants organiques,
 - e) l'augmentation de la dureté,
 - f) l'augmentation de la résistance à l'abrasion,
 - g) l'augmentation du module,
 - h) la facilité de la dispersion des grandes quantités de charges dans les mélanges.

Une attention spéciale est attirée sur la diminution de gonflement des mélanges du caoutchouc avec la colle forte, parce que les résultats obtenus par rapport à la benzine sont analogues à ceux qu'on obtient avec le caoutchouc synthétique allemand „Buna N”.

O składzie polskiej żywicy sosnowej i o reakcjach w niej zachodzących.

Sur la constitution de la résine du pin polonais et les actions, qui s'effectuent dans cette substance.

W. DOMINIK i M. HAUS.

Zakład Chemii Nieorganicznej S. G. G. W. w Warszawie — Oddział Technologii Chemicznej Drewna.
Nadeszło 10 lutego 1938

W ciągu trzech ostatnich lat Zakład Chemii Nieorganicznej S. G. G. W. otrzymał od Instytutu Badawczego Lasów Państwowych szereg prób zbieranej żywicy sosnowej oraz produktów jej przeróbki, uzyskanych w Państwowej Destylarni Żywicy w Zagórz. Analizy tych próbek w stanie świeżym oraz po dłuższym przechowywaniu rzucają pewne światło na procesy, zachodzące w tej mieszaninie związków chemicznych jaką jest żywica i dlatego uważamy się za upoważnionych do ich ogłoszenia. W pracy niniejszej podajemy szereg wyników analiz różnych próbek, wykonywanych z żywicą i jej składnikami i na ich tle przedstawimy pewne wnioski, sądząc, że mogą one być interesujące mimo, że przedstawione tu obserwacje są dość luźno między sobą powiązane.

1. Skład żywicy w zależności od czasu przechowywania

Materiałem wyjściowym były próbki żywicy przedstawione w tablicy 1.

Tablica 1.

Zawartość w żywicy:	A dwuletniej	B jednomiesięcz.	C trzy- dniowej
wody	3,5%	7,0%	—
stałych zanieczyszczeń	1,8%	1,4%	—
terpentyny	11,4%	18,2%	34,3%
kalafonii	82,4%	73,0%	65,2%

Żywicę „trzydniową” zebrano do słoika w sierpniu 1936 r. przed zachodem słońca w leśnictwie Mokra, nadleśnictwo Grodzisko, wprost z drzew żywicowanych w momencie, gdy wypływ roztworu wodnego¹⁾ ustał, a rozpoczął się już wyciek czystej żywicy. Żywica miała wygląd jednorodny i odcień zielonkawo-żółty. Żywice starsze rozdzielone były na dwie warstwy: górną ciekłą, zawierającą więcej terpentyny i dolną nawpół stałą o mniejszej zawartości terpentyny. Żywica dwuletnia miała barwę żółtą, jednomiesięczna—brudnoszarą. Przed pobraniem próbek do analiz żywicę dokładnie mieszano dla uzyskania przeciętnego składu. Woda rozmieszczona była w żywicy w gniazdach przy ściankach i na dnie naczynia.

W odróżnieniu od żywicy zmieszanej z wodą można było żywicę bezwodną łatwo rozdzielić na dwie warstwy zapomocą wirówki. Odwirowanie trzydniowej żywicy w wirówce z szybkością 1500 obr./min. dało po

15 minutach 21,6% fazy górnej ciekłej i 78,4% fazy dolnej stałej, barwy białej. Faza ciekła o barwie zielonkawej zawierała 73% terpentyny.

Zawartość wody oznaczono bądź przez rozpuszczenie żywicy w dwuchloroetylenie i odczytanie objętości wody na górnej podziałce kolbki, bądź przez destylację żywicy z tym rozpuszczalnikiem i odczytanie objętości przedestylowanej wody. W drugim wypadku otrzymano wyniki nieco wyższe. Z tego też względu te ostatnie przyjęto za miarodajne. Posługiwaliśmy się dwuchloroetylenem tylko ze względu na jego niski punkt wrzenia, który gwarantował uniknięcie wszelkich rozkładów podczas destylacji.

Zawartość stałych zanieczyszczeń (igieł, kory, piasku etc.) w żywicy oznaczono, przesączając rozpuszczoną w dwuchloroetylenie żywicę przez sączek z gęstej bibuły i wielokrotnie przemylając osad tym samym rozpuszczalnikiem. Po wysuszeniu na powietrzu ustalono wagę zanieczyszczeń mechanicznych, które zatrzymały się na bibule.

Terpentynę oznaczono przez destylację z parą wodną.

Zawartość kalafonii ustalono przez zważenie pozostałości w kolbie po destylacji.

Porównanie składu wymienionych trzech próbek żywicy wykazuje silny ubytek zawartości terpentyny w czasie magazynowania żywicy. Jakość kalafonii otrzymanej z żywicy starej jest znacznie gorsza w porównaniu z kalafonią ze świeżej żywicy. Kalafonia otrzymana z żywicy świeżo zebranej była prawie bezbarwna (ze słabym odcieniem zielonawym), gdy kalafonia z żywicy dwuletniej miała barwę ciemno-brunatną.

2. Próby wyosobnienia kwasu żywicznego z żywicy sosnowej popospolitej przez krystalizację z alkoholu.

Zwykła destylacja żywicy, stosowana obecnie w destylarniach, przy której otrzymuje się terpentynę jako destylat, a kalafonię jako pozostałość w kotle, jest procesem prymitywnym (i nie najlepszym), stosowanym dla rozdzielenia dwóch głównych składników żywicy: terpentyny i kwasu żywicznego. To też czynione są od pewnego czasu próby przystosowania różnych sposobów kry-

stalizacji kwasów żywicznych z żywicy względnie kalafonii do celów przemysłowych.

Poniżej przytoczono opis prób laboratoryjnych wyosabniania kwasu żywicznego z żywicy sosny pospolitej przez krystalizację z roztworów alkoholowo-wodnych.

A. Sączenie żywicy i krystalizacja kwasu żywicznego z 75° alkoholu etylowego.

a) Sączenie. Żywicę jednomiesięczną sączone pod próżnią przez duży lejek Büchnera wyłożony bibułą. Sączenie postępuje bardzo wolno, szczególnie pod koniec, gdy już masa zbierająca się na sączku twardnieje. Na sączku pozostało 63,4% stałej żywicy. Do przesączu przeszło 35,3% masy żywicy, w tym 6,3% roztworu wodnego i 29,0% roztworu terpentynowego. W skład stałej żywicy wchodziło 2,6% terpentyny i 1% wody, zaś roztwór terpentynowy zawierał 53,2% terpentyny.

b) Krystalizacja. Stałą żywicę rozpuszczono w dwukrotnej ilości na wagę 75% (wag.) alkoholu etylowego w 60°. Ciepły roztwór przesączono przez lejek Büchnera wyłożony podwójną warstwą bibuły. Na sączku zatrzymano w ten sposób stałe zanieczyszczenia i zawiesinę. Sączenie powtórzono przez świeżą bibułę dla zatrzymania resztek drobnej zawiesiny, po czym pozostawiono roztwór do krystalizacji.

Po 12 godz. wykryst.	41,1%	masy drobn.
„ 36 „ „	10,2%	„ „
„ 60 „ „	2,3%	„ „

(Procenty podano w stosunku do wagi stałej żywicy)

(Procenty podano w stosunku do wagi stałej żywicy).

Masę krystaliczną przemyto wielokrotnie na sączku 95° alkoholem etylowym, po czym rozpostarto na bibule i suszono w eksikatorze nad CaCl_2 pod próżnią. Otrzymana masa drobno krystaliczna miała barwę śnieżno-białą.

Po przetopieniu masy krystalicznej otrzymano kalafonię przezroczystą w grubej warstwie, nadzwyczaj jasną—prawie bezbarwną.

Należy zaznaczyć, że kwas żywiczny przechowywany w stanie nieprzetopionym w naczyniu szczelnie zamkniętym przybrał po upływie 7 dni barwę żółtawą.

B. Oddestylowanie terpentyny pod próżnią i krystalizacja kwasu żywicznego z 80° alkoholu.

Z 300 g żywicy jednomiesięcznej oddestylowano do 80° pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci 40 g terpentyny. Pozostałość rozpuszczono w 95° alkoholu i po usunięciu zanieczyszczeń przez sączenie ciepłego roztworu dodawano wody aż do zmętnienia roztworu. Dla zapobieżenia zbyt szybkiej

krystalizacji dodano nieco alkoholu do wyklarowania roztworu. Kolba z roztworem zanurzona była stale w łaźni wodnej o 60÷70°, przy czym roztwór dokładnie mieszano za pomocą mieszadełka mechanicznego. Postępując w powyższy sposób otrzymano 37% roztwór stałej żywicy (pozbawionej przeważnej części terpentyny) w około 80° (wag) alkoholu. Po zanurzeniu kolby z roztworem do wody o 10° wykrystalizowało:

po 2 godzinach	96 g	masy drobnokrystalicznej
„ 16 „	15 g	„
„ 24 „	„	i dodaniu 25 cm ³ wody 32 g masy drobnokrystalicznej

W sumie wykrystalizowało 48% masy drobnokrystalicznej w stosunku do wagi żywicy.

C. Krystalizacja kwasu żywicznego z żywicy, nie pozbawionej terpentyny.

Krystalizacja żywicy dwuletniej i jednomiesięcznej bez uprzedniego oddzielenia terpentyny z roztworów alkoholowo-wodnych nie doprowadziła do celu, gdyż w sumie wykrystalizowało około 10÷15% masy żywicy. Krystalizacji przeszkadzała obecność terpentyny. Po dodaniu wody celem wytrącenia dalszych ilości masy krystalicznej roztwór rozdzielał się na dwie ciekłe warstwy: dolną terpentynową i górną wodno-alkoholową. W obu fazach rozpuszczone były kwasy żywiczne. Po pewnym czasie wydzielała się z warstwy terpentynowej masa krystaliczna jednak w ilości niewielkiej.

D. Krystalizacja kwasu żywicznego z 95° alkoholu etylowego.

Z 1960 g żywicy 10-dniowej otrzymano po sączeniu 1222 g suchej żywicy. 1000 g tej masy rozpuszczono w 600 cm³ 95° alkoholu etylowego w 50÷60°. Po usunięciu zanieczyszczeń, pozostawiono roztwór na noc do krystalizacji. Masę krystaliczną przemyto wielokrotnie 95° alkoholem etylowym, wreszcie suszono w eksikatorze nad CaCl_2 wyciągając co jakiś czas pary alkoholu za pomocą pompy próżniowej. W ten sposób otrzymano 367 g krystalicznego kwasu żywicznego.

E. Krystalizacja kalafonii z roztworów alkoholowo-wodnych.

Zachodzi ona w sposób podobny do krystalizacji żywicy (odpada tu, naturalnie potrzeba uprzedniego oddzielenia terpentyny). W pewnym doświadczeniu pozostawiono roztwór alkoholowo-wodny kalafonii w płaskim naczyniu, tak że jednocześnie zachodziła krystalizacja i odparowywanie rozpuszczalnika. W efekcie otrzymano na dnie miski twardą białą masę szklistą, łatwo łamliwą, powleczoną żółtą masą o konsystencji lepkiej

i o przyjemnym zapachu. Dolna warstwa była bez zapachu, niekleista i wykazała budowę drobnokrystaliczną. Widocznym jest że warunki doświadczenia umożliwiły rozdział kalafonii na jej dwa główne składniki: stałe kwasy żywiczne i półpłynne zanieczyszczenia.

Wykonane analizy wykazały, że korzystniejsza jest krystalizacja jednokrotna z 95° alkoholu, aniżeli dwukrotne przekrystalizowanie z roztworów alkoholowych bardziej rozcieńczonych wodą (75-:80°), dalej korzystniejszą jest oddzielenie terpentyny przez odsączenie jej z częścią stałego sładnika żywicy, aniżeli przez oddestylowanie pod próżnią.

Kwas żywiczny otrzymany z żywicy przez jednorazową krystalizację z 95° alkoholu jest produktem chemicznie czystym. Własności jego były następujące: liczba kwasowa 185,4, liczba zmydlania 185,5, punkt zmięknienia 130,6°, punkt topliwości 138,8°, ciężar cząsteczkowy 302.

Kwas żywiczny o podobnym punkcie topliwości wyosobniony przez różnych autorów^{4, 5)} jako pierwotny i główny składnik żywicy często nosi nazwę kwasu sapiowego. Badania nad asocjacją tego kwasu w benzenie i nitrobenzenie były opisane przez jednego z nas w pracy p. t. „O asocjacji kwasów żywicznych w benzenie”⁷⁾.

3. Liczba kwasowa i liczba zmydlania kilku produktów żywicznych.

Liczbę kwasową uzyskano normalnie przez rozpuszczenie badanej substancji w alkoholu i miareczkowanie 0,2 *n* alkoholowym roztworem KOH wobec fenolfaleiny, zaś liczbę zmydlania otrzymano przez gotowanie substancji z nadmiarem alkoholowego roztworu KOH i odmiareczkowanie wobec fenolfaleiny niez użytągo ługu.

Kwasowi żywicznemu o wzorze $C_{19}H_{29}COOH$ odpowiada liczba kwasowa 185,6. Taką też liczbę kwasową posiada kwas żywiczny wyosobniony z żywicy przez krystalizację. Liczba kwasowa innych produktów żywicznych, w skład których wchodzi obok kwasu żywicznego również inne związki (terpeny, rezeny) i domieszki obce (woda i zanieczyszczenia stałe), jest mniejsza.

Jak widać z tablicy 2, kalafonia otrzymana z żywicy jednomiesięcznej ma liczbę kwasową wyższą w porównaniu z kalafonią otrzymaną z żywicy dwuletniej. Bieleń kalafonii na słońcu obniża nieco jej liczbę kwasową. Liczba kwasowa żywicy wzrasta z czasem jej przechowywania (wskutek stosunkowego wzrostu zawartości kwasu żywicznego, wywołanego ubytkiem terpentyny). Natomiast liczba kwasowa kalafonii ze

Tablica 2.

Nazwa substancji	Liczba kwasowa	Liczba zmydlania
1) Żywica C trzydniowa	126,1	127,2
2) Żywica B jednomiesięczna	125,0	129,5
3) Żywica A dwuletnia	147,0	159,5
4) Kalafonia ciemna (otrzymana z żywicy dwuletniej przez oddestylowanie terpentyny do 180° bez pary wodnej)	167,5	174,4
5) Kalafonia średnia N (otrzymana z żywicy jednomiesięcznej przez destylację fabryczną bez pary wodnej)	175,8	179,0
6) Kalafonia jasna 5 A (otrzymana przez bieleń na słońcu kalafonii fabrycznej)	171,4	174,8
7) Kwas żywiczny (otrzymany przez odsączenie terpentyny z żywicy 10-dniowej i krystalizację suchej żywicy z alkoholu)	185,4	185,5
8) Kwas żywiczny (otrzymany w podobny sposób z żywicy jednomiesięcznej)	185,2	185,6
9) Kwas żywiczny (otrzymany z żywicy jednomiesięcznej przez oddestylowanie terpentyny i krystalizację z alkoholu)	184,5	185,5

starej żywicy jest mniejsza w porównaniu z kalafonią ze świeżej żywicy (wskutek stosunkowo większej zawartości rezenów).

Dotychczas nie wyjaśniono, co powoduje różnicę między „liczbą zmydlania”, a liczbą kwasową u żywicy i kalafonii. Najczęściej uważa się, że część kwasu żywicznego w produktach żywicznych związana jest w formie estru. Inni znów utrzymują, że część kwasu żywicznego znajdującego się w produktach żywicznych w formie bezwodnika lub laktonu powoduje ową różnicę. Istnienie bezwodnika kwasu żywicznego w kalafonii (tym bardziej w żywicy) jest mało prawdopodobne. Bezwodniki bowiem kwasów żywicznych, jak wykazały badania Lande'a⁶⁾ powstają dopiero w temperaturze około 230°. Większa liczba „estrowa” (różnicowa) dla żywicy starszych (tablica 2) niż dla kalafonii wskazywałaby raczej na to, że powstają produkty przyłączenia terpenów do kwasów żywicznych które powodują istnienie owej liczby „estrowej”.

Z tablicy 2 widać, że t. zw. liczba estrowa jest bardzo mała dla świeżo zebranej żywicy i wzrasta w miarę jej przechowywania. Nie ulega przeto wątpliwości, że omawiana różnica wywołana jest zmianami zachodzącymi w żywicy podczas magazynowania jej już po wycieku z drzewa. W czasie tym część terpentyny traci się wskutek parowania, część podlega polimeryzacji wzgl. polimeryzacji i utlenianiu, przechodząc na estry i na t. zw. rezeny. Te ostatnie są ciałami obojętnymi i niezmydlającymi się.

4. Punkt mięknięcia, punkt topliwości, lepkość względna i ciężar cząsteczkowy kilku produktów żywicznych.

Punkt mięknięcia i punkt topliwości oznaczono w rurce kapilarnej, obserwując temperaturę zmętnienia i temperaturę całkowitego stopienia stałej substancji.

Lepkość względną obliczano na podstawie notowań czasu splywu 50%-owych roztworów badanych substancji w terpentynie w temperaturze 80° w porównaniu z czasem splywu czystej terpentyny w wiskozymetrze Ostwalda.

Ciężar cząsteczkowy określono metodą Rasta na podstawie obniżenia temperatury topliwości kamfory, w której rozpuszczono odważoną ilość substancji żywicznej.

Tablica 3.

Nazwa substancji	temperatura		Lepkość względna	średni ciężar cząsteczkowy
	mięknięcia °C	topliwości °C		
1) Kwas żywiczny (otrzymany przez odsączenie roztworu terpentynowego z żywicy jednolitej i krystalizację z alkoholu pozostałości)	130,6	138,8	5,0	301
2) Kwas żywiczny (otrzymany przez oddestylowanie terpentyny pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizację pozostałości)	118,3	137,5	8,1	291
3) Kalafonia średnia N .	59,6	128,0	6,3	274
4) Kalafonia jasna 5 A (bielona na słońcu) .	56,3	124,3	5,7	270

Cechą wybitnie charakteryzującą produkty żywiczne, jest ich punkt topliwości i jak widać najwyższy punkt topliwości z badanych substancji posiadał kwas żywiczny, otrzymany przez krystalizację żywicy po odsączeniu terpentyny, najniższy kalafonia bielona na słońcu.

Cechą charakteryzującą w wysokim stopniu wartość odpowiednich substancji żywicznych dla celów technicznych (np. wyrobu lakierów) jest ich punkt mięknięcia. Im bardziej czysty jest produkt, tym mniejsza jest różnica między jego punktem topliwości, a punktem mięknięcia. Pod tym względem wyróżnia się dodatnio kwas żywiczny, otrzymany przez krystalizację żywicy po odsączeniu terpentyny.

Charakterystyczne jest, że produkt najczystszy posiada lepkość najmniejszą. Trudno jednak wytłumaczyć sobie stosunkowo dużą lepkość kwasu żywicznego otrzymanego przez krystalizację po oddestylowaniu terpentyny.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego (metodą Rasta) pozwala na zorientowanie się, co do stopnia czystości badanej substancji żywicznej i wyliczenie w przybliżeniu zawartości kwasu żywicznego. Stosunkowo łatwiej można to jednak osiągnąć przez oznaczenie liczb kwasowej i zmydlania.

Wreszcie warto podkreślić, że bielenie kalafonii na słońcu, jak to się praktykuje w zakładach destylacji żywicy, celem uzyskania najjaśniejszych gatunków nie poprawia, poza barwą, ich własności technicznych. W przeciwieństwie do tego posiada kalafonia otrzymana z przetopienia wykrystalizowanego kwasu żywicznego obok nadzwyczaj jasnej barwy, cechy czystego produktu chemicznego.

Ponadto z tablicy 3 widać, że krystalizacja żywicy z alkoholu po odsączeniu terpentyny prowadzi do bardziej czystego produktu, aniżeli w wypadku krystalizacji po oddestylowaniu terpentyny (pod zmniejszonym ciśnieniem).

5. Analiza dwuipółletniego pinenu*).

α -Pinen o p. wrz. 155 ÷ 156° i skręcalności właściwej $\sim +36^\circ$ przechowywano przez dwa i pół roku w Zakładzie w butelce zamkniętej zwykłym korkiem. Okazało się, że w czasie tym α -pinen uległ daleko idącym zmianom. Barwa cieczy była żółtawa. Destylacja frakcjonowana 100 cm³ w kolbce Englera dała wynik następujący:

cm ³ destylatu	p. wrz.	5	10	15	20	30	40	50	60	70	75	77	rozkład
temperatura °C	110	145	149	152	157	159	161	163	169	176	181	183	

(Na dnie odbieralnika zebrał się 1 cm³ wody).

Ciężar właściwy zmienionego pinenu wynosił 0,908, ciężar właściwy destylatu 0,870, zaś pozostałości 1,014. Zawartość pozostałości w kolbie o barwie czerwonej, konsystencji lepkiej i słabym zapachu wynosiła 26,2%. Skręcalność właściwa zmienionego pinenu wynosiła +25,9°, zaś destylatu +33,3°.

Wykonana analiza wykazuje, że jeden z głównych składników terpentyny z polskiej żywicy sosnowej— α —pinen—zmienia się wybitnie podczas przechowywania. Nielotne substancje rezenowe, jakie przy tym powstają, pozostają przy destylacji żywicy w kalafonii, nadając jej charakter specyficzny, lecz zmieniający się w zależności od ich ilości.

*) Wyosobnionego z terpentyny w Zakładzie S.G.G.W. przez Longina Skurczyńskiego.

Można stąd również wnioskować, że do dalszej przeróbki chemicznej nadaje się przede wszystkim terpentyna świeża.

Do tych samych wniosków doprowadzają również wyniki doświadczeń niżej przytoczonych.

6. Próba polimeryzacji terpentyny.

500 g świeżej terpentyny ogrzewano przez 36 godzin w kolbie na 1000 cm³ z chłodnicą zwrotną, utrzymując przy tym ciecz przy słabym wrzeniu. Terpentyna pożółkła. Po oddestylowaniu terpentyny do 200° (do 175° przedestyloowało 85%) otrzymano w kolbie pozostałość trudno lotną w ilości 7,3% wagi terpentyny. Ciecz pozostała w kolbie miała barwę czerwoną, ciężar właściwy 0,934 (w 20°), punkt zapłnienia 78° (punkt zapłnienia terpentyny 43°), lepkość względna (mierzoną w 80°) 5,4 (w stosunku do terpentyny).

Pozostałość po destylacji świeżej terpentyny do 190° (do 175° przedestyloowało 88%) wynosiła tylko 2,9%, pozostałość ta miała barwę żółtą i ciężar właściwy 0,908 w 20° (c. wł. terpentyny wynosił 0,862).

Jak widać, przez 36 godzin ogrzewania terpentyny w około 150° zwiększyła się zawartość trudnolotnych składników o 4,4%.

7. Ogrzewanie roztworu żywicy w terpentynie w atmosferze gazu świetlnego i powietrza.

Celem zorientowania się w zmianach, zachodzących w mieszaninie terpentyny i kwasów żywicznych podczas ogrzewania (lub przechowywania w zwykłej temperaturze przez dłuższy okres czasu) i ustalenie wpływu powietrza na te zmiany, roztwór żywicy w terpentynie (przesącz terpentynowy z żywicy) ogrzewano w kolbkach z chłodnicą zwrotną, przepuszczając nad roztworem umiarkowany strumień gazu świetlnego lub powietrza.

Z 4700 g żywicy otrzymano przez sączenie 2940 g suchej żywicy i 1530 g przesączu, w tym 100 g roztworu wodnego i 1430 g roztworu terpentynowego, czyli 62,6% kwasu żywicznego, 30,4% roztworu terpentynowego i 2,1% roztworu wodnego (4,9% strat terpentyny wskutek wyparowania).

Ciężar właściwy (roztwór wodny) . . .	1,016
liczba kwasowa	4,2
Ciężar właściwy (roztwór terpentynowy)	0,965
liczba kwasowa	75,2
Liczba estrowa (roztwór terpentynowy) .	3,9

Dwie próby roztworu terpentynowego po 250 g ogrzewano przez 44 godziny w tem-

peraturze 150° w sposób wyżej opisany. Przed pobieraniem próbek do oznaczeń uzupełniano stratę na wadze roztworów, dolewając czystego pinenu. Zauważono po gotowaniu zmiany następujące:

Dla roztworu ogrzewanego wobec gazu świetl. powietrz			
po 22 godzinach	liczba kwasowa	73,0	74,7
	„ estrowa	3,0	3,2
po 44 godzinach	liczba kwasowa	71,0	69,4
	„ estrowa	3,3	4,8
		0,960	0,972
po 44 godzinach	barwa	niezmieniona	żółta czerwona

Zarówno z pierwotnego roztworu terpentynowego jak i z roztworów ogrzewanych przez 44 godziny oddestylowano terpentynę w aparacie Englera do 180° (mierzonej w parze).

Ze 100 cm³ roztworu terpentynowego otrzymano ze wszystkich trzech próbek tę samą w przybliżeniu ilość terpentyny około 56 cm³ o c. wł. 0,859, więc wagowo ok. 50%. Własności pozostałej kalafonii i otrzymanej terpentyny przedstawia następujące zestawienie:

Z roztworu:	pierwotnego	ogrzewanego wobec	
		gazu	powietrza
Nr. próbki	1	2	3
liczba kwasowa kalafonii	146,8	130,4	129,1
liczba estrowa kalafonii	4,6	6,1	7,8
liczba kwasowa terpentyny	4,3	1,2	0,9

Stosunek ilości kwasu żywicznego związanego (z liczby estrowej) do całkowitej ilości kwasu żywicznego (z liczby zmydlnia) wynosił w kalafonii 1—3,04%, 2—4,47%, 3—5,69%.

Stosunek substancji niezmydlających się (rezenów) do kwasów żywicznych wynosi w kalafonii 1—22,6%, 2—36,0%, 3—35,6%.

Uzyskane wyniki wskazują, że powstawanie rezenów jest niezależne od dostępu powietrza, jest więc widocznie wynikiem procesu polimeryzacji terpenów. Natomiast dostęp powietrza wpływa w pewnym stopniu na wzrost liczby estrowej, który jednak i bez powietrza również zachodzi. Należy stąd wnosić, że żywica z karpiny powinna zawierać więcej estrów i rezenów niż żywica balsamiczna.

Kwasowość terpentyny, jak również ubytek kwasowości przy ogrzewaniu w strumieniu gazów, wskazuje na obecność w żywicy lotnych kwasów.

Zestawiając wyniki przytoczonych powyżej obserwacji należy stwierdzić:

1) Skład żywicy sosnowej ulega podczas przechowywania, a szczególnie podczas jej ogrzewania wyraźnym zmianom poza ewentualną izomeryzacją składników. Żywica zawiera początkowo głównie terpeny jako składniki lotne i głównie kwasy żywiczne jako składniki trudno lotne. Z biegiem czasu powiększa się zawartość trudno lotnych składników węglowodorowych, pociągając za sobą zmniejszenie się liczby zmydlania kalafonii, produkowanej z takiej żywicy. W mniejszym stopniu powiększa się również liczba estrowa żywicy i otrzymanej z niej kalafonii.

2) Przez oddzielenie części stałych skryzalizowanej żywicy sosnowej od roztworu i przez ewentualne dalsze oczyszczanie produktu stałego na drodze krystalizacji z mniej lub więcej rozcieńczonego spirytusu, można z dużą wydajnością otrzymać kwas żywiczny (kwas saponowy) wolny od estrów i rezenów. Ze względu na prostotę wyosabniania tego kwasu i w uwzględnieniu tej okoliczności, że wszystkie odpadki od przeróbki mogą być wyzyskane do wyrobu zwykłej kalafonii, należałoby dążyć do fabrycznego wytwarzania tego produktu, gdyż dla przemysłów zużywających kalafonię przybyłby w jego postaci nowy surowiec o wysokiej czystości.

3) Poznanie szybkości reakcyj, zachodzących między poszczególnymi składnikami żywicy w różnych warunkach, wymaga poświęcenia dalszych wysiłków temu problemowi, gdyż dopiero jego gruntowne poznanie dostarczy wskazówek do najodpowiedniejszego ukształtowania przemysłowej przeróbki żywicy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Zusammensetzung polnischer Kiefernharze und die in ihnen während des Lagerns eintretenden Veränderungen.

In der vorliegenden Arbeit werden Analysen mehrerer Proben polnischer Kiefernharze und einiger Produkte ihrer Verarbeitung zusammengestellt, aus welchen Analysen geschlossen wird, dass in den Harzen mit der Zeit der Gehalt der Resene und der Ester zunimmt. Dieser Prozess wird durch Erhöhung der Temperatur bedeutend beschleunigt. Es wurde festgestellt, dass die Entstehung der Ester auch in sauerstofffreier Atmosphäre stattfindet, aber an der Luft beschleunigt wird. Durch Trennung des festen Anteiles des Harzes von der mit ihm vermischten Lösung und durch Umkrystallisieren lässt sich mit sehr guter Ausbeute reine, von Estern und Resenen freie Harzsäure (Sapinsäure) erhalten, welche die reinste Kolophoniumart darstellt, während alle Abfälle für die Fabrikation gewöhnlicher Kolophoniumarten verwertet werden können.

Landwirtschaftliche Hochschule Warschau.
Institut für Anorganische Chemie — Abteilung für die
Chemische Technologie des Holzes.

Wykaz Literatury.

1. M. Haus. Publ. Zakł. Chem. Nieorgan. S. G. G. W. 2, 45, (1937).
2. S. Palkin i C. K. Clark. Ind. Eng. Chem. 26, 720, (1934).
3. W. C. Smith. Ind. Eng. Chem. 28, 408, (1936).
4. F. Vocke. Chem. Zentr. 105, I. 1203, (1934).
5. P. S. Pischtschimuka. Chem. Zentr. 107, I. 1239, (1936).
6. W. A. Lande. Ind. Eng. Chem. 26, 678, (1934).
7. M. Haus. Publ. Zakł. Chem. Nieorgan. S. G. G. W. 2, 1, (1937).

O szybkości wypłukiwania się utrwalcza z emulsji fotograficznej

Sur la vitesse d'élimination par lavage du sel fixateur de l'émulsion photographique

JERZY STALONY-DOBRZAŃSKI

Warszawa, Politechnika, Zakład Chemii Nieorganicznej

Nadeszło 25 marca 1938

W podręcznikach fotografii oraz w prasie fotograficznej zupełnie słusznie i nieraz z należytym naciskiem^{1) 2) 3)} zwraca się uwagę na niebezpieczeństwa, którymi grozi zanieczyszczenie różnych materiałów fotograficz-

nych tiosiarczanem sodowym wchodzącym w skład utrwalczy. Tak np., dotknięcie palcami zanieczyszczonymi śladami nawet utrwalcza, powierzchni emulsji płyt, błon czy papierów fotograficznych, zwłaszcza, przed ich wywoływaniem, powoduje bardzo niemiłe „upiększenie” otrzymanych negatywów czy odbitek odciskami palców; zanieczyszczenie utrwalczem wywoływacza powoduje zadymianie lub nawet zupełne zaciernienie całej powierzchni wywoływanej

¹⁾ Dawid, Ludwig. Photographisches Praktikum. 1931, str. 407.

²⁾ Vogel, H. W., Prof. Handbuch der Photographie. 1926, Tom II, 2 część, str. 135.

³⁾ Angerer, E., Dr. Wissenschaftliche Photographie, 1931, str. 124.

plyty czy odbitki. Ale najgroźniejszym bodaj, bo najmniej uchwytnym i nie dającym się początkowo zauważyć, jest niedostateczne wymycie utrwalacza z emulsji po utrwaleniu obrazu; po pewnym, krótszym lub dłuższym czasie, następuje rozkład tiosiarczynu i tworzenie się siarczku srebra, a ponieważ procesy te z reguły nie odbywają się równomiernie na całej powierzchni emulsji, więc powstają na niej żółto-brunatne plamy, które w dalszym ciągu mogą ulegać innym jeszcze zmianom (np., blaknięciu) i które są powodem, że dotknięte nimi negatywy lub odbitki nie nadają się do użytku. Ponieważ tego rodzaju zepsucie negatywu jest znacznie poważniejszym złem niż zepsucie odbitki papierowej i ponieważ w tych ostatnich przebieg wymywania utrwalacza znacznie się komplikuje przez obecność podłoża papierowego, więc w dalszym ciągu będziemy zajmować się sprawą tylko w odniesieniu do emulsji negatywowej, lub ściślej mówiąc, emulsji, mającej za podłoże szkło lub celuloid.

Na pytanie, jak długo należy przemywać negatyw, ażeby w należyтым stopniu usunąć z niego utrwalacz i jakie ilości wody są do tego potrzebne, znajdujemy zazwyczaj w podręcznikach i pismach fotograficznych odpowiedzi tylko dość ogólnikowe i nie uzasadnione żadnym doświadczalnym materiałem liczbowym; zwykle zaleca się przemywać $\frac{1}{2}$ do 2 godzin, zależnie od sposobu przemywania. Należy przy tym zauważyć, że, jeżeli nawet u podstaw tych ogólnikowych przepisów przemywania leżą jakieś, gdzieś i kiedyś wykonane badania ilościowe, to w każdym razie uzyskane z tych badań liczby mogą mieć określone znaczenie tylko w tych samych warunkach przemywania w jakich były otrzymane; na szybkość bowiem wypłukiwania utrwalacza, jak i na stopień jego usunięcia z emulsji będą miały wpływ najrozmaitsze czynniki, np.: woda bieżąca, czy zmieniana; jeżeli zmieniana, to ile razy i w jakiej ilości za każdym razem; jakie jest położenie płyty—poziome, emulsją do góry, czy poziome emulsją na dół; położenie pionowe lub takie czy inne pochylenie; czy naczynie z przemywaną płytą pozostaje w spokoju, czy jest poruszane; jaka jest temperatura wody przemywającej itp.

Z powyższego wynika, że jeżeli chcemy naprawdę opanować tę ważną sprawę przemywania negatywów, to przy każdej zmianie sposobu przemywania należy wykonać badania ilościowe, które dałyby nam liczby, wyrażające przebieg usuwania utrwalacza z emulsji w czasie, w danych warunkach.

Ponieważ nie tak dawno opracowałem i opublikowałem⁴⁾ sposób wywoływania,

utrwalania i przemywania normalnych błon kinowych (szerokość 35 mm z perforacją) w rurach szklanych, więc uważałem za pożyteczne uzupełnić tamten przyczynek pomiarami szybkości wymywania się utrwalacza w tymże urządzeniu. Sposób wykonania i wyniki tych pomiarów podaję niżej.

Kawałek, w zwykły sposób naświetlonej błony kinowej (we wszystkich doświadczeniach używana była błona *Kodaka: Panatomic*) długości 160 cm. zginano przez pół emulsją nazewnątrz i wsuwano do pionowo stojącej, otwartej u góry i zalutowanej u dołu, rury szklanej, napełnionej wywoływaczem. Rura taka w kształcie dużej próbówki długości 90 cm i 37—39 mm w świetle zawierała 1100 cm³ cieczy. Po utrwaleniu w drugiej takiej samej rurze, błonę wyciągano z utrwalacza i po odczekaniu kilkunastu sekund na spłynięcie nadmiaru cieczy wsuwano do trzeciej rury zawierającej 1100 cm³ czystej wody. W czasie, gdy utrwalacz dyfundował z emulsji do wody, drugą rurę uwalniano od utrwalacza, wymywano i napełniano czystą wodą, po czym po upływie określonej ilości minut, wyciągano błonę z pierwszej wody i zaraz wkładano do drugiej, pierwszą wodę zlewano do jednego z przygotowanych na ten cel naczyń, a rurę, po opłukaniu, napełniano trzecią porcją wody, do której z kolei wędrowała błona itd. W tych kolejnych porcjach wody wymyty z błony utrwalacz oznaczało się niezwłocznie ilościowo przez miareczkowanie decynormalnym roztworem jodu w obecności roztworu skrobi. Ponieważ przy tak dużej objętości miareczkowanego płynu nawet czysta woda dla uzyskania wyraźnego zabarwienia wymagała pewnej ilości roztworu jodu, więc ilość tę raz oznaczono i odejmowano od każdorazowo odczytywanych objętości zużywanego do miareczkowania roztworu. Wykonano cztery doświadczenia.

W pierwszym (I) orientacyjnym doświadczeniu błonę wywołano w wywoływaczu parafenylenodwuamina—metol według przepisu *S e y e w e t z a* (parafenylenodwuaminy 10 g metolu 5 g, siarczynu sodowego bezwodnego 60 g, fosforanu trójsodowego 3,5 g, bromku potasowego 1 g i wody do 1000 cm³), utrwalono ją zaś w zwykłym kwaśnym utrwalaczu (200 g tiosiarczynu sodowego, 20 g piro-siarczynu potasowego i wody do 1000 cm³) w ciągu 20 minut. Woda do przemywania była użyta zwykła wodociągowa, temperatura jej była 23°. W każdej z użytych czterech porcji wody (1100 cm³) błona pozostawała 15 minut.

Okazało się, że były to okresy czasu za długie, gdyż, jak widać z tablicy, prawie cały utrwalacz znalazł się już w pierwszej wodzie w ilości odpowiadające 84,3 cm³ decynormal-

⁴⁾ Wydawnictwo Polskiego Towarzystwa Fotograficznego w Warszawie, pod tyt. „Leica w Polsce”, 1936, str. 70.

I		II		III		IV	
mi- nut	cm ³ 0,1 nJ	minut	cm ³ 0,1 nJ	minut	cm ³ 0,1 nJ	minut	cm ³ 0,1 nJ
15	84,30	3	78,40	3	82,60	3	42,30
15	0,10	3	2,05	3	2,15	3	1,05
15	0,00	3	0,16	3	0,10	3	0,21
15	0,00	3	0,03	3	0,02	3	0,19
		3	0,00	3	0,00	3	0,16
		195	0,00	15	0,00	3	0,08
				15	0,00	15	0,18
				600	0,00	15	0,15
						30	0,16
						260	0,49
						660	0,23

nego roztworu jodu. Jod reaguje tu zarówno z tiosiarczanem, jak i z kwaśnym siarczynom. Naturalnie, ilość utrwalacza, który znalazł się w pierwszej wodzie, jest sumą tego utrwalacza, który wydyfundował z żelatyny i tego który był na powierzchni błony, bo nie zdążył jeszcze ścieknąć; dlatego to właśnie ilości te w poszczególnych doświadczeniach różnią się, gdyż zależą bardzo od czasu ściekania. Na drugiej wodzie przemywanie właściwie już byłoby skończone, gdyż trzecia i czwarta woda praktycznie już nie zawierały utrwalacza.

W doświadczeniu II, wobec tej nieoczekiwanej dużej szybkości wypłukiwania się, okresy czasu w pierwszych pięciu przemywaniach zostały skrócone do 3 minut. Błone wywoływano i utrwalano tak samo jak w poprzednim doświadczeniu. Woda tym razem była destylowana (temp. 20°). Dzięki częstszej zmianie wody przemywanie skończyło się jeszcze prędzej, gdyż już po 12 minutach, po 4 zmianach wody, błona nie oddawała więcej utrwalacza; nie oddała nic nawet do szóstej wody, w której pozostawała 195 minut⁵⁾.

Doświadczenie III miało na celu sprawdzenie, czy zmiana rodzaju wywoływacza nie spowoduje zmiany szybkości wymywania się utrwalacza. Mianowicie, w literaturze fotograficznej można spotkać się z twierdzeniem (np. loc. cit. sub. 1, str. 407), że zgarbowanie żelatyny obniża szybkość odbywających się w niej procesów, więc i szybkość dyfuzji. Garbowanie żelatyny bywa stosowane w gorącej porze roku w celu uodpornienia warstewki żelatyny na wpływ wyższej temperatury i odbywa się, albo przez zastosowanie oddzielnej kąpieli (formalina), albo przez do-

⁵⁾ Ścisłe biorąc, stwierdzenie, że utrwalacz nie dyfunduje już więcej z błony do wody, nie jest jeszcze bezpośrednim dowodem, że warstwa żelatynowa została już całkowicie pozbawiona utrwalacza; z praktycznego jednak punktu widzenia stwierdzenie takie oznacza bezcelowość dalszego przemywania, a tym samym zakończenie przemywania.

danie substancji garbującej (ałun glinowy lub chromowy) do utrwalacza. Jednakże i niektóre wywoływacze działają garbująco; jednego z nich, pirokatechiny, użyto właśnie do wywołania błony w doświadczeniu III. Skład wywoływacza był: płyn A—pirokatechiny 2 g, wody 100 g, płyn B—potażu 20 g, wody 100 g; potem 1 obj. płynu A+1 obj. płynu B+7 obj. wody. Czas wywoływania 7 minut, czas utrwalania 20 minut. Woda do przemywania wodociągowa, o temp. 19°. Doświadczenie to dało liczby (tablica) bardzo zbliżone do liczb z doświadczenia II i wykazało, że zgarbowanie spowodowane pirokatechiną nie zmniejszyło szybkości wypłukiwania się utrwalacza.

Zadaniem doświadczenia IV było sprawdzenie garbującego działania utrwalacza. Błone, wywołaną (12,5 minut) w wywoływaczu Seyewetza, utrwalano przez 30 minut w utrwalaczu o składzie: 240 g Na₂S₂O₈ kryst. + 24 g K₂S₂O₅ + 10 g KCr(SO₄)₂ kryst. + wody do 1200 cm³, po czym przemywano ją w wodzie destylowanej o t. 21°. Tu wpływ garbowania okazał się ogromny: pomimo wielokrotnej zmiany wody i wielogodzinnego przemywania błona wciąż oddawała pokaźne ilości utrwalacza.

Doświadczenia I, II, i III, z których pierwsze było wykonane z wodą zwykłą, drugie z destylowaną, trzecie znów ze zwykłą wykazują, że zastąpienie wody zwykłej destylowaną i naodwrot nie powoduje jakiejś wyraźnej zmiany w przebiegu usuwania utrwalacza z emulsji; tego zresztą należało się z góry spodziewać.

Reasumując wyniki wykonanych pomiarów można zatem stwierdzić, że wymywanie utrwalacza odbywało się prędzej, niż to jest zwykle podawane: już bowiem po 12 minutach, przy 4 zmianach wody (po 1100 cm³) można właściwie uważać błone za należycie przemytą. Otrzymane liczby ilustrujące przebieg wymywania zadowolniają już nasz głód konkretnych danych; należy jednak pamiętać, że, jak to już wspomniano na początku, mają te liczby swoje ścisłe, określone znaczenie tylko przy stosowaniu tego samego materiału negatywowego i przy zachowaniu tych samych warunków w jakich zostały otrzymane. Zmiana jednego chociażby z tych warunków może powodować zmianę w przebiegu wymywania i wówczas liczby te, nie tracąc wprawdzie całego swojego znaczenia, mogą być uważane jedynie za liczby orientacyjne. Naturalnie zawsze wolno nam przy każdej zmianie warunków czynić, opierając się na tych liczbach orientacyjnych, mniej lub więcej prawdopodobne przypuszczenia co do możliwych zmian szybkości wypłukiwania się utrwalacza. Tak np. możemy z góry przewi-

dywać, że wpływ temperatury wody stosowanej do przemywania będzie nieznaczny, gdyż chodzi tu w istocie o zjawiska dyfuzji, a te ze wzrostem temperatury o 10° ulegają przyspieszeniu w stosunku tylko około 1:1,2. Również jest wysoce prawdopodobne, że nowe błony jednowarstwowe o emulsji cieńszej, niż emulsja dwuwarstwowej błony *Panatomic*, będą przemywać się jeszcze prędzej, niż *Panatomic*, podobnie jak prędzej się wywołują i utrwalają. Przy tego rodzaju przewidywaniach, zwłaszcza jeżeli chodzi o zmianę gatunku błony lub sposobu wywoływania, należy jednak zawsze liczyć się z możliwością niespodzianek, gdyż mamy tu do czynienia z tak skomplikowaną i kapryśną substancją jak żelatyna.

Na zakończenie należy jeszcze zaznaczyć że otrzymane w opisanych warunkach czasy i ilości wody (12 minut i 4 zmiany) są to wymagania *minimalne*, konieczne do nale-

żytego przemycia błony. W praktyce, jeżeli nie chodzi nam specjalnie o takie rekordowo szybkie przemywanie, lub nawet, jeżeli taki pośpiech i pilnowanie czasów z zegarkiem w rękę wydawałyby się nam uciążliwe, oczywiście nie nie zaszkodzi np. powiększyć ilość zmian wody do pięciu lub sześciu, albo przedłużyć okresy czasu, zwłaszcza w ostatnich wodach tak, jak to nam będzie wygodniej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Auf Grund durchgeführter Messungen wird festgestellt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher das Fixiersalz aus einer photographischen Emulsion ausgewaschen wird, grösser ist als man gemeinlich annimmt. So gibt z. B. ein Abschnitt (1,6 m) aus einem Kinofilm „Panatomic“ der Kodakfabrik bereits nach 12 Minuten dauernden Wässerns (4 mal je 1100 cm³ Wasser) kein Fixiersalz mehr an das Wasser ab.

Aktualne kierunki przerobu niskoprocentowych fosforytów

Voies modernes de la mise en valeur des phosphates pauvres

INŻ. STEFAN LIPCZYŃSKI

Nadeszło 14 kwietnia 1938

Światowy przemysł nawozów fosforowych, oparty na fosforytach i apatytach, korzysta w przeważającej mierze z surowca bogatego w kwas fosforowy, zawierającego mianowicie powyżej 58% $Ca_3(PO_4)_2$. Największe, posiadające takaki surowiec złoża znajdują się we wschodniej części St. Zjednoczonych A. P. i na północy Afryki; duże znaczenie gospodarcze posiadają również złoża na Wyspach Oceanu Spokojnego, które aczkolwiek uboższe pod względem zasobów zawierają surowiec wysokoprocentowy.

Prócz tych potężnych zapasów obejmujących ponad 10,5 miliardów ton surowca powyżej 58% $Ca_3(PO_4)_2$ ¹⁾ (cyfra ta obejmuje również pokłady Palestyńskie), istnieją bardzo liczne złoża uboższe gatunkowo. Wymienić tu należy przede wszystkim fosforyty rosyjskie. Pod względem ilości surowca wysuwają się one dzięki ostatnim odkryciom na pierwsze miejsce w klasyfikacji światowych zapasów (według danych z r. 1926 oceniono je na 6,235 miliardów ton, cyfra ta nie obejmuje ostatnio odkrytych złóż na terenie Azji w Kara-Tau i na Uralu²⁾); jakościowo są one różnorodne; zawierają surowiec wysokogatunkowy (apatyt podolski, niektóre gatunki apatytu z półwyspu Kola) oraz bardzo znaczne ilości surowca uboższego (poniżej 26% P_2O_5). Poza tym fosforyty niskoprocentowe w mniejszych ilościach występują między innymi w Belgii, we Francji, Hiszpanii, Estonii i Polsce.

Światowe wydobycie fosforytów za rok 1935 i 1936 przedstawia poniższa tablica³⁾.

W tablicy należy zwrócić uwagę na silny wzrost jakości fosforytów rosyjskich, który jest wynikiem produkcji koncentracji flotacyjnego.

	1935		1936	
	fosforyt surowy w tys. ton	P_2O_5 w tys. ton	fosforyt surowy w tys. ton	P_2O_5 w tys. ton
Afryka . .	3 877	1 190	3 873	1 191
Ameryka . .	3 300	1 095	3 600	1 190
Oceania . .	1 100	429	1 352	529
Azja . . .	114	43	134	50
Europa . .	3 630	675	2 383	719
w tym:				
Z. S. S. R. . .	3 306	598	2 214	677
Belgia . . .	238	50	100	21
Francja . . .	47	16	40	13
Hiszpania . .	20	6	10	3
Polska . . .	9	1,6	13	2

Produkcja polska dotyczy fosforytów rachowskich, które w postaci mielonej służą jako niskoprocentowy nawóz lub domieszka do nawozów stężonych.

Światowe rynki handlu fosforytami nie biorą praktycznie pod uwagę surowca zawierającego 20—23% P_2O_5 , za graniczną cyfrę podziału na surowiec wysoko i niskoprocentowy uważają 33,4% P_2O_5 . Z tego względu oraz z uwagi na ilość z wymienionych ostatnio fosforytów europejskich jedynie rosyjskie posiadają duże znaczenie; znaczenie to stale wzrasta dzięki rozwinięciu w ZSSR na wielką skalę przemysłu koncentracji fosforytów przez flotację; przemy-

słowi temu towarzyszą ustawiczne prace badawcze pomagające do jego rozwoju i potania; prace te jednocześnie prowadzone są w kierunkach bezpośredniego zastosowania w przemyśle surowca niskoprocentowego. Daleko uboższe ilościowo od rosyjskich złoża fosforytowe innych wymienionych krajów posiadają jednak dla nich również wielką wartość, zwłaszcza o ile kraje te mają charakter rolniczy, jak np. Polska. Opracowane bowiem i stosowane technicznie nowoczesne metody koncentracji potrafią w ramach opłacalności wzbogacić ubogi surowiec, a wiele z istniejących metod przeróbki chemicznej może z powodzeniem pracować również i na fosforytach niskoprocentowych. Duże zrozumienie ważności tej sprawy dla naszego gospodarstwa Narodowego wykazał Związek Inżynierów Chemików R. P. organizując specjalne zebranie dyskusyjne Sekcji Nieorganicznej na którym omawiane były wielostronnie zarówno ilość i jakość posiadanego przez nas surowca, jak też i możliwości przemysłowego ich zastosowania. Wobec tak żywej aktualności zagadnienia, uważam za rzecz pożyteczną przedstawienie w streszczeniu najważniejszych zdobyczy na polu przemysłowym i w pracy badawczej, dotyczących przerobu fosforytów i to pod kątem widzenia metod specjalnie nadających się dla przerobu uboższego surowca. Zestawienie to obejmować będzie metody koncentracji i przerobu chemicznego.

Koncentracja fosforytów.

Fosforyt wydobyty z szybu kopalni lub uzyskany odkrywkowo, jest zanieczyszczony spajającą go skałą, musi być przeto poddany separacji na drodze mechanicznej. Proces ten przeprowadza się w płuczkach bębnowych lub w rynnach potrząsanych albo innych maszynach, używanych w przemyśle koncentracji rud, których szczegóły konstrukcyjne i sposób pracy są dostosowane do rodzaju przerabianego materiału. Instalacje takie pracują z dużą wydajnością o ile między materiałem cennym a złożem istnieją znaczne różnice we własnościach fizycznych, a przede wszystkim w ciężarze właściwym i twardości. W wypadku przeciwnym zachodzą tu duże straty; ma to miejsce również przy koncentracji fosforytów, gdzie straty bywają bardzo znaczne; dla zapobieżenia im amerykańskie kopalnie fosforytów uruchomiły instalacje flotacyjne, koncentrujące rozdrobnione odpady z płuczek. Opis konstrukcji i działania mechanicznej instalacji koncentracyjnej, zbudowanej specjalnie dla pracy badawczej nad fosforytami niezawiskimi podaje prof. J. Tokarski⁴⁾.

Wspomniana powyżej koncentracja maszynowa, pozwala na uzyskanie fosforytu wystarczająco czystego, nadającego się w zupełności do dalszej chemicznej przeróbki, tylko w wypadkach specjalnie korzystnych lub gdy się ma do czynienia z surowcem z natury wysokoprocentowym. Zanieczyszczenia fosforytów ubogich, jak węglan wapniowy, krzemionka, tlenki żelaza i glinu tą drogą usunąć się nie dadzą i muszą być tu stosowane inne metody.

Węglan wapniowy jest bardzo częstym zanieczyszczeniem niskoprocentowych fosforytów, skutkiem geologicznych warunków ich powstawania; wiele usiłowań poświęcono zagadnieniu usuwania tego składnika, a odpowiednie pomysły i patenty datują się od czasów bardzo dawnych. Z ważniejszych wymienić tu należy sposób, polegający na przeprowadzeniu węglanu wapniowego w wodorotlenek, który wylugowuje się wodą⁵⁾; inne patenty, dotyczące tego

samemu sposobu opisują dokładnie konieczne tu prażenie fosforytów dla zamiany węglanu na tlenek oraz oddzielenie utworzonego $Ca(OH)_2$ ⁶⁾. Interesująca jest metoda, według której przeprowadza się otrzymany przez prażenie CaO do roztworu przez działanie chlorkiem wapniowym, przy czym powstaje tlenochlorek wapniowy, który po oddzieleniu od fosforytu można zregenerować przez przepuszczanie przezeń CO_2 ⁷⁾ (np. gazu z pieca wapiennego lub gazu kominowego). Według innych sposobów przeprowadza się CaO do roztworu przez działanie H_2S lub NH_4Cl , CH_3COONH_4 , NH_4NO_3 ⁸⁾.

Inne patentowane sposoby oddzielania węglanu wapniowego dotyczą specjalnie prowadzonych procesów mielenia i odsiewania względnie odszlamowywania⁹⁾. Usiłowanie rozwiązania tego zagadnienia na drodze flotacji nie dało dotychczas rezultatu.

Oczyszczanie od piasku kwarcowego, krzemianów, względnie tlenków żelaza i glinu daje się ostatnio z powodzeniem przeprowadzić przez flotację.

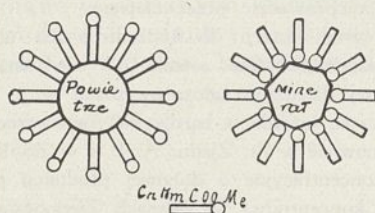
Stosowanie flotacji do koncentrowania ubogich fosforytów zapoczątkowane zostało od niedawna (pierwszy patent z tej dziedziny zgłoszony został w r. 1925)¹⁰⁾. Od tego czasu metoda ta bardzo się rozpowszechniła. Istnieją mianowicie w St. Zjedn. A. P. i w ZSSR olbrzymie zakłady koncentracyjne o dobowej produkcji powyżej tysiąca ton koncentratu. W Stanach Zjednoczonych A. P. flotuje się przeważnie odpady powstające przy mechanicznej separacji i oczyszczaniu wysokoprocentowego surowca, co w znacznym stopniu (w niektórych wypadkach o 100%)¹¹⁾ podwyższa możliwość wykorzystania istniejących zapasów. W ZSSR flotacji podlegają zarówno odpady z płuczek, jak i koncentraty, ze względu na stosunkowo niższą w nich zawartość kwasu fosforowego.

Zasadę procesu flotacji fosforytów omawiano wszechstronnie w wielu publikacjach, poświęconych pracom badawczym z tego zakresu¹²⁾. Ogólnie należy zaznaczyć, że tę dziedzinę flotacji, obejmującą poza fosforytami również koncentrację takich mineralów, jak fluoryt, kryolit, boksyt szpat ciężki, kaolin i inne — można zaliczyć do tak zwanej flotacji chemicznej lub mydlanej — w odróżnieniu od flotacji olejowej, która dotyczy prze obu rud siarczkowych¹³⁾. Nazwa „flotacja chemiczna” powstała od teorii tłumaczącej tworzenie się wartsy kolektora na minerale przez chemiczną reakcję. Wyniki jednak ostatnich badań w wielu wypadkach stwierdzają, że grają tu rolę zjawiska czystej adsorpcji. W omawianym dziale procesów jako czynniki flotacyjne (kolektory) stosowane są kwasy tłuszczowe, naftowe lub ich sole (mydła). Czynniki te w mniejszym lub większym stopniu powodują w czasie procesu unoszenie się w postaci trójfazowej piany wszystkich wymienionych powyżej mineralów; selekcję uskutecznia się przez działanie środkami ciśnącymi, powodującymi zwilżanie minerału, stanowiącego zanieczyszczenie i pozostawianie go na dnie aparatu.

Wobec tego, iż sposoby prowadzenia flotacji fosforytów w zasadzie nie różnią się od flotacji innych mineralów lub rud i że stosuje się tu tę samą aparaturę (aparaty „M. S” lub „Fahrenwald”) nowości i ulepszenia odnoszą się przeważnie do odczynników flotacyjnych.

A więc jako kolektory stosowane tu były palmitynian sodowy¹⁴⁾, oleinian sodowy i kwas oleinowy¹⁵⁾; w pracach badawczych sowieckich zamiast tego ostatniego

używano z powodzeniem o wiele tańszych kwasów naftowych, otrzymywanych przy przeróbce ropy naftowej. Zbierające działanie tych związków polega na ich chemicznej budowie. Grupa kwasowa kolektora reaguje z wapniem fosforanu wapniowego, zaś jej węglowodorowy łańcuch, zwrócony w kierunku cieczy powoduje niezwilżalność całego minerału. Adsorbpcja kolektora na pęcherzykach powietrza, zachodzi odwrotnie mianowicie jego łańcuch węglowodorowy (hydrofobowy) zwrócony jest do powietrza, zaś grupa kwasowa na zewnątrz¹⁶⁾. Takie warunki sprawiają przyleganie minerału do pęcherzyków i unoszenie ich do góry. (Podane powyżej tłumaczenie zjawiska przylegania pęcherzyków powietrza do minerału może być słuszne w przytoczonym szczegółowym przypadku. Ogólnie jednak zjawisko to dotychczas definitywnego uzasadnienia nie posiada, istnieją jedynie na ten temat hipotezy). Przedstawia to wyraźnie diagram na rycinie 1.



Rycina 1.

Substancje wymienione tu jako kolektory posiadają również działanie pianące ze względu na wchodzący w ich skład łańcuch węglowodorowy. Dla nadania jednak tej pianie specjalnie dogodnych dla flotacji własności, mianowicie względnej kruchości i zdolności tworzenia stosunkowo niewielkich pęcherzyków stosowane są dodatkowe środki pianące, jak olejki eteryczne naturalne w rodzaju olejków sosnowych (pine oils) otrzymywanych przez frakcjonowaną destylację z parą wodną drewna sosnowego (*pinus palustris* lub europejskich *pinus sylvestris*)¹⁷⁾. Stosowane są również produkty syntetyczne (alkohole terpenowe) pod nazwami „Flotol”, „Flotigol”, Schäumer „FG” wyrobu firmy I. G. Farbenindustrie.

Dużą rolę we flotacji fosforytów odgrywają t. zw. środki regulujące, mające za zadanie między innymi nadawanie własności hydrofilnych minerałom, które należy usunąć z koncentratu i pozostawić w odpadach. W tym szczególnym przypadku substancje te noszą nazwę środków cisnących i jako takie stosowane jest bardzo powszechnie szkło wodne. Dzięki jego działaniu można fosforyt oddzielić od kwarcu i krzemionów.

Z innych substancji stosowanych w tym procesie należy jeszcze wymienić ług sodowy lub sód dla nadania zawieszinie odpowiedniej alkaliczności. Zakłady flotacyjne na Florydzie pracują przy pH zawiesziny 8,5 — 9,2¹⁸⁾.

Przez flotację można w zależności od surowca otrzymać koncentraty zawierające do 40% P_2O_5 (koncentrat apatytowy z półwyspu Kola). Tak wysokiej czystości nie należy się spodziewać przy flotacji naszych fosforytów przez porównanie jednak z podobnymi rodzajami surowca flotowanego za granicą można oczekiwać otrzymania z dobrą wydajnością koncentratu ok. 28% P_2O_5 , co pozwoliłoby już na racjonalne zastosowanie go niemal we wszyst-

kich metodach przeróbki, jakimi pracuje przemysł nawozów i związków fosforowych.

Metody kwaśne.

Z metod kwaśnych, znajdujących lub mogących znaleźć zastosowanie przy przerobie niskoprocentowych fosforytów wymienić należy otrzymywanie precypitatu na drodze działania na fosforyty kwasem solnym i azotowym. Duże postępy uczyniono i w metodach ekstrakcji kwasu fosforowego kwasem siarkowym; z niskoprocentowego surowca uzyskiwano kwas fosforowy z dużą wydajnością stosując wstępne prażenie i prowadząc proces w obecności dodatków (KCl , $NaCl$), wpływających na dobrą krystalizację gipsu¹⁹⁾; poza tym prowadzone są prace badawcze nad zastosowaniem do celów rozkładu fosforytów SO_2 , NO_2 , Cl_2 oraz CO_2 i NH_3 pod ciśnieniem. Przeróbka na superfosfat nie jest odpowiednia dla uboższego surowca; (większe koszty transportu, niepotrzebne zużycie większej ilości kwasu, przy stosowaniu na glebach wapiennych zbyt, silne ich zawapnianie).

Fosforan dwuwapniowy o technicznej nazwie precypitatu jest produktem o wysokich własnościach nawozowych, zbliżonych do superfosfatu; ważną rzeczą jest, że nie podlega cofaniu się. Poza tym jest on cennym składnikiem nawozów mieszanych z uwagi na swą drobnokrystaliczną postać, umożliwiającą dobre wymieszanie się z innymi składnikami. W glebach kwaśnych ma lepsze działanie od superfosfatu, dla niektórych plonów również i na glebach alkalicznych²⁰⁾.

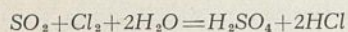
Jak wspomniano precypitat otrzymać można, stosując do rozpuszczania HCl lub HNO_3 . Oba te sposoby omówione zostały w jednym z referatów, wygłoszonych na wspomnianym wyżej Zebraniu Dyskusyjnym Sekcji Nieorg. Zw. Inż. Chem.²¹⁾. Dla naszych fosforytów niezawisłych o dużej zawartości węglanu wapniowego bardziej atrakcyjną byłaby metoda rozpuszczenia kwasem azotowym, pozwalająca na jednoczesne otrzymanie z ługów $Ca(NO_3)_2$, bądź $(NH_4)NO_3$ przez wysycanie siarczanem amonowym, lub różnych nawozów mieszanych. Metody te ujmowane są licznymi patentami i pracami badawczymi. W badaniach rosyjskich²²⁾ stwierdzono, że fosforyty zanieczyszczone tlenkami żelaza i glinu również mogą się nadawać do przerobu kwasem azotowym po uprzednim przeprażeniu, przez co usuwa się części organiczne oraz utlenia tlenki żelaza i glinu. Unika się przez to znacznych strat kwasu azotowego oraz uzyskuje przejście wymienionych tlenków w postaci trudno rozpuszczalne, tak, że do roztworu przechodzą tylko niewielkie ich ilości. Oczywiście, jednak, że i one stanowią dla produktu balast, powodujący obniżenie wartości nawozu.

Produkcja precypitatu przez działanie kwasem solnym rozwinęła się szeroko w wielu krajach; jest ona dogodna ze względu na taniść kwasu, bardzo często opiera się na kwasie odpadkowym. Omówiono tę rzecz w cytowanym wyżej referacie; tu dodać należy, że otrzymywaniem precypitatu z polskich fosforytów zajmował się J. P f a n h a u s e r²³⁾ uzyskując produkt o 25 — 34% P_2O_5 przyswajalnego. Nowe wiadomości o pracach rosyjskich na tym polu donoszą, że przez działanie gazowym HCl na fosforyty o 12% P_2O_5 uzyskuje się precypitat o 30% P_2O_5 ²⁴⁾.

Z innych metod kwaśnego rozkładu fosforytów należy wspomnieć o stosowaniu w tym celu SO_2 ; proces ten da-

tuje się od dawna (1887), ujmowany jest również w różnych modyfikacjach w patenty nowe²⁵). Niektóre odmiany tych metod w pracach badawczych sprawdzono na rosyjskich niskoprocentowych fosforach (Wjatka) i uzyskano wyniki zadawalające przy stosowaniu mieszaniny SO_2 i Cl_2 .

Proces polega²⁶) na przepuszczaniu przez wodną zawiesinę fosforytu mieszaniny rozcieńczonego SO_2 (7—8% SO_2) z chlorem; powstające w tych warunkach według reakcji



kwasy działały roztwarzająco na fosforyt. Uzyskiwano rozkład fosforytów w 85%-ach. Metoda ta mogłaby znaleźć specjalnie szerokie zastosowanie w okręgach przemysłowych, posiadających odpadkowe rozcieńczone gazy SO_2 i Cl_2 ; podkreślić należy łatwość tego procesu, który zachodzi w temperaturze normalnej i pod atmosferycznym ciśnieniem, a w związku z tym nie ma trudności aparaturowych. SO_2 w postaci rozcieńczonych gazów odpadkowych może być stosowany również i przy termicznej przeróbce fosforytów, o czym wspomniano niżej.

Metody termiczne.

Metody przeróbki fosforytów na drodze termicznej idą w dwu kierunkach: po pierwsze w kierunku redukcji fosforanu wapniowego przy pomocy węgla, wobec krzemionki; oddestylowany fosfor ulega w specjalnych warunkach utlenieniu i rozpuszczeniu w wodzie na kwas fosforowy. Drugim kierunkiem jest otrzymywanie wprost nawozu fosforowego przez prażenie fosforytów w specjalnych warunkach.

Proces pierwszy jest znany oddawna. Redukcja fosforanu i destylacja fosforu prowadzona jest w piecach elektrycznych lub wielkich, osobne patenty dotyczą oczyszczania i spalania fosforu oraz absorpcji w wodzie uzyskanego P_2O_5 . Pracując na piecu elektrycznym można uzyskać jednocześnie szlakę o własnościach cementu; wymaga to jednak ładunku o ściśle ustalonym składzie (odpowiednia ilość SiO_2). O ile dodawane są materiały zawierające żelazo (np. boksyty żelaziste) powstaje jako produkt uboczny jeszcze ferrofosfor. Ferrofosfor, zawierający do 27% P jest cennym produktem ubocznym (cena fosforu w ferrofosforze jest wyższa niż w superfosfacie), to też dla zwiększenia jego ilości dodawane są do ładunku pieca złom żelazny lub ruda żelazna²⁷). Produkt ten stosowany jest w niewielkich ilościach przy wyrobie stali i bronzów.

W Ameryce przerabia się ferrofosfor na fosforan trój-sodowy przez stapianie go z sodą. W pracach badawczych rosyjskich stosuje się w tym celu stapianie z siarczkiem, siarczanem i azotanem sodu²⁸). Poza tym istnieją metody przeróbki ferrofosforu na fosforan trój-sodowy lub trój-potasowy oraz na chlorki fosforu drogą chlorowania²⁹).

Kwas fosforowy otrzymany z fosforu uzyskanego w procesie elektrotermicznym posiada wysokie stężenie, pozwalające na zastosowanie go do produkcji skoncentrowanych nawozów bez uprzedniego odparowywania. Według zdania autorów rosyjskich produkcja kwasu fosforowego na drodze termicznej może być prowadzona na niskoprocentowym surowcu; prace badawcze wykonane z surowcem zawierającym 28—30% P_2O_5 dały rezultaty zadawalające; co do kosztów energii elektrycznej, wysuwany jest w ZSSR pogląd o możliwości znacznego ich zredukowania przez zastosowanie periodycznej pracy pieców przez tę

tylko część doby, w której prąd z elektrowni najmniej jest czerpany na inne cele; przy odpowiednio dużych piecach takie zatrzymania nie odbiłyby się ujemnie na ich pracy³⁰).

Amerykańskie zakłady nawozów fosforowych „Tennessee Valley Authority” stosują do produkcji kwasu fosforowego prócz fosforytów o powyżej 30% P_2O_5 również i surowiec 24%-owy pochodzący z odpadów przy czyszczeniu i mieleniu, bądź też jako nieoczyszczony surowiec kopalniany. Zwiększając przez to w pewnym stopniu koszty energii elektrycznej unika się strat w surowcu lub zmniejsza się wydatki na jego oczyszczanie²⁷).

Ogólnie jednak światowy przemysł kwasu fosforowego oparty na tej metodzie, korzysta ze względów kalkulacyjnych z surowca wysokogatunkowego (35—36% P_2O_5), gdyż praca z surowcem ubogim prócz tego, że zużywa większe ilości energii elektrycznej (ilość energii elektrycznej na jednostkę P_2O_5 jest funkcją liniową zawartości P_2O_5 w ładunku pieca, za wyłączeniem koksu³⁰), związana jest z dużymi stratami fosforu w szlacie i korozją wyłożenia pieca. Te ujemne strony podkreślano w dyskusji i w jednym z referatów, dotyczących możliwości zastosowania tych metod do przerobu fosforytów krajowych³¹) na wspomnianym wyżej posiedzeniu Sekcji Zw. Inż. Chem.

Metoda produkcji kwasu fosforowego na wielkim piecu znajduje coraz szersze zastosowanie przemysłowe; w zestawieniu z wyżej opisaną, metodą ta posiada strony dodatnie i ujemne. Stronami ujemnymi są niższe: wydajność, stężenie i czystość otrzymanego kwasu, trudności w jednoczesnym uzyskiwaniu cementu ze względu na zbyt duże ilości krzemionki, wprowadzanej z samym koksem, dalej konieczność utrzymywania określonego rozdrobnienia ładunku; ten warunek musi być zachowany również przy pracy na piecu elektrycznym. Niejednokrotnie jednak stosunki lokalne np. brak taniego prądu lub posiadanie na miejscu koksowni stwarzają dużo korzystniejsze warunki kalkulacji dla metody wielkopiecowej. Według pewnych modyfikacji tego procesu zamiast krzemionki stosowane bywają glinokrzemiany potasowe (leucyt w procesie Urbaina³²) dla bezpośredniego uzyskania fosforanu potasowego oraz cementu; metoda nie znalazła przemysłowego zastosowania ze względu na trudności w prowadzeniu procesu³³).

Dla uniknięcia dużego rozcieńczania gazów, które ma miejsce przy pracy w piecu szybowym, opatentowano metodę pracy na dwu połączonych ze sobą piecach obrotowych, w których zachodzi destylacja fosforu i spalanie go do P_2O_5 ³⁴).

Kwas fosforowy stanowi półprodukt do otrzymywania różnego rodzaju skoncentrowanych nawozów fosforowych, a zwłaszcza superfosfatu podwójnego, lub też soli fosforowych.

Jednym z najbardziej celowych kierunków przerobu niskoprocentowych fosforytów jest otrzymywanie z nich wprost sztucznego nawozu drogą prażenia w wysokich temperaturach. Sposoby te zostały wprowadzone do przemysłu przez A. Messerschmitta, który kierował podczas wojny światowej produkcją termicznego nawozu w Niemczech; wobec zamknięcia dowozu zaoceanicznych fosforytów, przerabiał on kredowe fosforyty belgijskie i francuskie, stosując prażenie ich w piecu obrotowym, wobec dodatków krzemianów potasowych i sody; otrzymywane w ten sposób nawozy posiadały wysoką przyswajalność.

Szczegóły techniczne omawianego procesu zależą od jakości surowca. I tak, niskoprocentowe fosforyty kredowe, zanieczyszczone głównie węglanem wapniowym, dają się przeprowadzać w postaci przyswajalną przez wspomniane już domieszki krzemionki i sody. Nasze fosforyty niezawieszne, jak stwierdzono, można przerobić na nawóz spiekając je z dodatkami soli kuchennej lub gipsu.

Fosforyty zanieczyszczone krzemionką rozkładają się łatwo wobec dodatków sody i wapna, zamiast wapna mogą być używane fosforyty kredowe. Oczywiście, że metody te nadają się w jeszcze większym stopniu do surowca wysokogatunkowego. Szczególnie dogodnym takim surowcem jest rosyjski nefelinoapatyt z półwyspu Kola³⁵⁾.

Przemysł fosforowy nawozów termicznych rozwinął się w wielu krajach szeroko i stale wzrasta; zakłady termiczne pracują między innymi w Niemczech, Belgii, Francji i Ameryce Poł.d.; u nas w ZFZA w Chorzowie produkuje się również termiczny nawóz pod nazwą „supertomasyna”. Metody podlegają różnorodnym modyfikacjom, objętym licznymi patentami, które początkowo oparte wyłącznie na empirycznych próbach, zdobyły sobie obecnie trwałą podstawę w obszernych naukowych pracach, w których stosując w dużej mierze metody rentgenograficzne ustalono składy i warunki powstawania różnych typów związków, występujących w termicznych nawozach fosforowych³⁶⁾.

Ostatnie patenty z tej dziedziny dotyczą metod polegających na prażeniu fosforytów z dodatkiem krzemionki wobec pary wodnej w temperaturach około 1400°, sposoby te są w różnych modyfikacjach przedmiotem wielu patentów, nie znalazły jednak na razie należytego rozwiązania technicznego. Główne trudności związane tu są z wysoką temperaturą procesu, w której bardzo silne działanie korozyjne wywiera zarówno stopiony materiał, jak i gazy odlotowe (zawierające F). Wobec tego, w ostatnich patentach zauważa się dążenie do obniżenia temperatury reakcji przez w prowadzenie do fosforytów korzystnie działających domieszek, jak np. mrówczanów alkalicznych (pat. Kali Chemie). W U. S. A. otrzymuje się termiczny nawóz przez stapianie fosforytów przy jednoczesnym działaniu gazami zawierającymi SO₂³⁷⁾.

Chlorowanie fosforytów

Otrzymywanie chlorków fosforu przez działanie chlorem na fosforan trójwapniowy w specjalnych warunkach jest reakcją znaną w chemii. Według schematu podanego przez Ribana przebiega ona następująco:



możliwe są tu również inne reakcje prowadzące do otrzymania PCl₃ i PCl₅³⁸⁾. Wszystkie te produkty hydrolizują w wodzie, dając w ostatecznym wyniku kwas ortofosforowy. Chlorki fosforu mają zastosowanie w przemyśle chemicznym, znaczenie ich może być tym większe, że związki te dają się łatwo przerobić na kwas fosforowy. Nad zagadnieniem tym wykonano w ZSSR wiele prac badawczych traktując je jako jeszcze jedną drogę o znaczeniu lokalnym uszlachetniania i przerobu ubogiego surowca; mianowicie proces ten mógłby mieć zastosowanie szczególne w miejscowościach, w których otrzymuje się duże ilości odpadkowego chloru. W pracach tych ustalono najkorzystniejsze warunki w których reakcja rozkładu zachodzi z największą wydajnością i szybkością i w temperaturze możliwie najniższej; reakcje te prowadzono wobec specjalnie dobranych

katalizatorów i osiągnęto wydajności do 98,9%. Produkty poddaje się hydrolizie i przerabia między innymi na amofos.

Przy chlorowaniu fosforytów niskoprocentowych, zawierających znaczne ilości krzemionki oraz tlenków żelaza i glinu, produkt zanieczyszczony jest również chlorkami tych pierwiastków. Zanieczyszczenie krzemionką nie przeszkadza w zastosowaniu chlorowania produktu do celów nawozowych, dla otrzymania jednak czystych chlorków lub czystego kwasu możnaby prowadzić proces w ten sposób, by oddzielać (np. drogą frakcjonowanej destylacji) łatwiej lotne i tworzące się w niższej temperaturze chlorki Si, Fe Al.

Lotność wymienionych wyżej chlorków pozwoliła na przemysłowe zastosowanie procesu chlorowania mączki fosforytowej, przeznaczonej dla bezpośrednich celów nawozowych. Uzyskuje się w ten sposób zarówno pewne oczyszczenie jej od domieszek, jak i zwiększa przyswajalność. Doświadczenia wazonowe z chlorowaną mączką fosforytową wykazały, iż w niektórych wypadkach dorównywa ona pod względem działania superfosfatowi.

Inne metody

Nakoniec wspomnieć tu należy, o licznych próbach przetwarzania surowych fosforytów na przyswajalny nawóz na drodze elektrolitycznej. Poddaje się mianowicie elektrolizie bądź stop fosforytu z odpowiednimi topnikami, bądź też zawiesinę jego w roztworach pewnych soli. Produktem może być fosforan dwuwapniowy lub fosforan potasowy, zależy to od szczegółów procesu i rodzaju dodanych soli. Metody te mogą nadawać się do przerobu ubogich fosforytów, o ile dostępną jest odpowiednio tania energia elektryczna; podobno pracowano z powodzeniem według tych metod w Norwegii³⁹⁾.

Ciekawe są również sposoby rozkładu fosforytów przy pomocy bakterji. Jedną z tych metod polega na tym, że fosforyt wymieszany dokładnie z siarką poddaje się działaniu bakterji (np. przez wymieszanie z dobrze przegniłym nawozem), powodujących utlenianie siarki do kwasu siarkowego, który dalej przetwarza fosforyt w formę przyswajalną. Proces oczywiście przebiega przez czas długi (kilka miesięcy); jednak rezultaty wykonanych doświadczeń wykazały dużą wartość nawozową produktu, tak że metoda ta może znaleźć szerokie zastosowanie dla przerobu ubogich fosforytów⁴⁰⁾.

Literatura

1. Chem. Ind. **49**, 1122, (1926).
2. Chem. Ind. **60**, 844, (1937).
3. Chem. Ind. **61**, 290, (1938).
4. Kosmos. Ser. A. **56**, (1931).
5. Pat. ang. 224 468.
6. Pat. niem. 292 090.
7. Pat. am. 1266 730.
8. Pat. ang. 5072, 12670, 18899.
9. Pat. franc. 325 012 i 600 734.
10. Pat. amer. 1547 732.
11. Am. Fert. **78**, 98, (1933).
12. Metall u. Erz. **27**, 327, (1930), Ind. Eng. Chem. **36**, 811, (1934), Mineral. Udobrenia i Insektofungisidy **2**, 56, (1935); **35**, 110, (1938).
13. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Tech. Pub. N 445.
14. Ber. 21 d. Erzausschusses d. Ver. D. Eisenhüttenleute (1928).

15. Eng. Mining. J. **125**, 1058, (1928) i **129**, 508, (1929).
16. E. Mayer i H. Schranz. *Flotation*. 213.
17. W. Petersen. *Schwimmaufbereitung*, 163.
18. Ind. Eng. Chem. **26**, 811, (1934).
19. Żur. Chim. Prom. **14**, 881, (1937).
20. Roczniki nauk rolniczych i leśnych. **3a**, 413, (1937).
21. Przegląd chem. **2**, 115, (1938).
22. Mineral. Udobrenia. i Insektofungisidy. **1.30**, (1935).
23. Przemysł chem. **10**, 133, (1926).
24. Żur. Chim. Prom. **14**, 879, (1937).
25. O. Kausch. *Phosphorsäure u. Phosphate* 134.
26. *Trudy VI Wsesoj. Mend. Zjezda*. 548.
27. Chem. Met. Eng. **45**, 116, (1938).
28. Żur. Chim. Prom. **14**, 346, (1937).
29. Pat. niem. 622 648.
30. Mineral. Udobrenia. i Insektofungisidy. **1. 42**, (1935).
31. Przegląd chem. I. c. str. 114.
32. Chim. Ind. **860**, (1929).
33. Przegląd chem. I. c. 110.
34. Pat. am. 1928 387.
35. Z. angew. Chem. **51**, 197 (1938).
36. Przegląd chem. I. c. 94.
37. Ind. Eng. Chem. News. Ed. **29**, 518, (1937)
38. Żur. Chim. Prom. **13**, 912, (1935), **14**, 1719, (1937).
39. Waggaman i Easterwood. *Phosphoric Acid, Phosphatic and Phosphatic Fertilizers*. S. 118.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Zaopatrzenie kraju w siarkę i jej związki nieorganiczne na tle polskich warunków surowcowych.

Na ten temat organizuje Sekcja Nieorganiczna Związku Inż. Chem. R. P. zbranie dyskusyjne dnia 13 czerwca 1938 w Warszawie (Politechnika, i Gmach Chemii).

Referowane będą następujące tematy: J. M. Rektor prof. J. Zawadzki i doc. St. Bretsznajder (Warszawa)—*Współczesne metody produkcji siarki i kwasu siarkowego (krytyczne ujęcie metod ze szczególnym uwzględnieniem polskich warunków surowcowych)*; dyr. inż. E. Trepka i inż. T. Zamojski (Warszawa)—*Krajowe zapotrzebowanie siarki, kwasu siarkowego i ich związków (obecne i przewidywane, a głównie S i H₂SO₄, widoki koniunktury H₂SO₄ w Polsce w przyszłości, kwestia łączenia w przyszłości produkcji H₂SO₄ z Zn, oraz nastawienia się na kwas stężony czy rozcieńczony)*. Dr. Cz. Kuźniar (Warszawa)—*Krajowe złoża siarki i innych surowców (blendy, piryty, gips i baryt)*. Prof. dr A. Bolewski (Kraków)—*Sposoby otrzymywania siarki ze skał siarkonośnych z uwzględnieniem warunków krajowych*. Inż. W. Olpiński (Stebnik)—*Otrzymywanie siarki z langbeinitu*. Inż. Sz. Bojanowski (Orzęgów)—*Koksownie, jako źródło siarki i jej związków (z uwzględnieniem mokrych metod produkcji oraz danych statystycznych i kalkulacyjnych)*. Dyr. dr B. Roga (Warszawa)—*Gazownie, jako źródło siarki i jej związków (z uwzględnieniem suchych metod produkcji oraz danych statystycznych i kalkulacyjnych)*. Dr. T. Piechowicz.—*Huty żelaza (konwertory), jako źródło siarki i jej związków (z uwzględnieniem metod produkcji oraz danych statystycznych i kalkulacyjnych)*. Doc. dr. St. Bretsznajder—*Siarczany, jako źródło otrzymywania kwasu siarkowego i siarki*. Inż. A. Kaczorowski (Warszawa)—*Gips, jako źródło otrzymywania dwutlenku siarki i siarczanu amonowego z uwzględnieniem możliwości dokoncentrowania*. Dyr. I. Walczyński (Kielce)—*Przeróbka pirytów na kwas siarkowy (z uwzględnieniem technologii przeróbki, danych statystycznych i kal-*

kulacyjnych). Prof. W. Dominik—*Przeróbka pirytów na siarkę (z uwzględnieniem technologii przeróbki, danych statystycznych i kalkulacyjnych)*. Inż. Cz. Wyszyński (Radzionków)—*Otrzymywanie siarczynów, tiosiarczanów, SO₂ i innych związków siarki na tle krajowej sytuacji surowcowej*. Doc. dr. S. Bretsznajder.—*Otrzymywanie siarczanu glinu*. Inż. I. Górniak (Warszawa)—*Przeróbka siarczanu baru*. Inż. Z. Bachleda (Wielonów)—*Zagadnienie samowystarczalności aparaturowej w dziedzinie produkcji kwasu siarkowego*.

X. Targi Katowickie odbędą się w czasie od 22-go maja do 6-go czerwca 1938 r. Uczestnicy otrzymują ulgi osobowe w wysokości 75% w drodze powrotnej z Katowic na zasadzie indywidualnych kart uczestnictwa Ligi Popierania Turystyki. Karty te nabywać można przed wyjazdem do Katowic we wszystkich placówkach Biur Podróży i kioskach Towarzystwa „Ruch” na dworcach kolejowych.

Informacje: Zarząd Targów Katowickich, Katowice, ul. Stalowa 14, tel.: 300-71.

XX Zjazd Gazowników Wodociągowców i Techników Sanitarnych Polskich odbędzie się 23–26/VI. 1938 r. w Katowicach i Chorzowie. W programie prócz obrad i referatów przewidziane są liczne wycieczki. Jednocześnie otwarta będzie wystawa: Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Uczestnikom zjazdu przysługują 33% zniżki kolejowe. Zgłoszenia należy kierować pod adresem: Zjazd Gazowników, Wodociągowców i Techników Sanitarnych Polskich, Katowice, ul. Pocztowa 16, do dnia 1 czerwca (późniejsze zgłoszenia będą uwzględniane w razie wolnych miejsc).

Nowe normy. Technologia chemiczna.

C-301. Pokost lniany (drugie wydanie zmienione. Wydanie to unieważnia poprzednie z grudnia 1937 r.) 2 ark. 1 zł. Normy są do nabycia w Biurze Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, Warszawa 12, Rakowiecka 4.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Inż. Stefan Płuszczewski. *Literatura polskiego hutnictwa do połowy XIX wieku*. Katowice 1936. Nakł. Muzeum Techniki i Przemysłu. str. 31 f. A 5.

Jest to Nr. 1 Prac Sekcji Ochrony Zabytków Sztuki Inżynierskiej w Polskim Zagłębiu Węglowym.

Jak cenna jest inicjatywa ruszenia z martwych tego kierunku badań na to słów tracić nie potrzeba. Ambicja nas wszystkich, którzy złączeni jesteśmy pracą dla polskiej techniki, jest tu w grze a i nie małe interesy kulturalne państwa. Praca inż. Płuszczewskiego jest prosto niezbęd-

nym pierwszym przewodnikiem dla wszystkich, którzy chcą poznać dzieje naszego hutnictwa. Nie znalazłem wśród 168 cytowanych dzieł pracy Juliana Kolaczekowskiego „Wiadomości o fabrykach i rękodzielnictwach w dawnej Polsce” (odbitka z przeglądu bibliograficzno-archeologicznego) Warszawa 1881 (u Skińskiego) str. 88 f. 1/4—choć późniejsza praca tegoż autora (Kraków 1888) jest cytowana.

Dr. L.S.

Kazimierz Siwicki. *Organizacja gospodarki energetycznej w Niemczech. Elektryfikacja i gazyfikacja.* Warszawa 1937 str. 28 f. 1/8. Nakł. Polskiego Komitetu Energetycznego.

Rozwój elektryfikacji i gazyfikacji. Opis elektryfikacji, mapy źródeł energii i sieci elektrycznych istniejących i projektowanych. Gazyfikacja i projekt sieci wysokiego ciśnienia. Ustawa energetyczna. Organizacja: schemat organizacji gospodarczej i regionalnej. Lokalne zespolenie gospodarki gazowej i elektrycznej (schemat tego połączenia).

Bardzo pouczające i bardzo na czasie będące materiały i oświetlenia.

Inż. Kazimierz Górski. *O zaopatrzeniu ludności w wodę. Studnie i wodociągi.* Warszawa 1936. Wydawnictwo Stowarzyszenia Gospodarki Wodnej w Polsce. Warszawa, Solec 2. Seria D. Wodociągi i Kanalizacja Miast. Zeszyt 1 cena 3,50.

Autor rysuje we wstępie sytuację prawną w samorządzie oraz gospodarczą. Problemy techniczne ujęte są w trzy główne działy: I. O wodzie. II. O budowie studni publicznych. III. O budowie wodociągów. Poddziały I: jakość wody, ilość wody, studia poszukiwawcze, poprawa jakości wody, wybór wody do zasilania wodociągu, koszty wstępnych studiów. II. Ujęcie wody, wydajność ujęcia, zakład pomp, zbiorniki, rurociąg główny, sieć rozdzielcza i połączenia domowe.

Podejście autora idzie od strony prawn-administracyjnej i gospodarczej. Problemy techniki czystej wspomniane są ze znanstwem i umiarem, ale niejako mimochodem.

To też do spraw gospodarczo-społecznych wraca autor w trzech ostatnich rozdziałach: Ogólne koszty budowy, wpływ wodociągów na sanitarne i pożarne bezpieczeństwo oraz rentowność wodociągu.

Power Sources in Poland and their Utilization. Published by the Polish National Committee of the World Power Conference. Warsaw 1931 str. VIII 176.

Z kolorową mapą *Źródeł energii w Polsce**) oraz takąż mapą Sieci elektrycznych w Polsce ze skrótem francuskim i niemieckim oraz dość obfitą bibliografią. Poszczególne prace zawarte w tym tomie napisali St. Czarnocki, T. Rajdecki, T. Regula, Dr. St. Bartoszewicz, Z. Wrangel, prof. St. Turczynowicz, prof. A. Schwarz, H. Herbich, St. Ko-

*) wyszła również oddzielnie w roku 1927.

sińska-Bartnicka, prof. M. Rybczyński, J. Konopka, W. Rosental.

Ressources d'énergie et leur exploitation en Pologne. Varsovie 1925. Comité Polonais de l'Energie.

Marian Prokopowicz. *Le statut légal de l'utilisation de l'énergie hydraulique en Pologne.* Varsovie 1929. Comité Polonais de l'Energie.

Inż. Roman Borelowski. *Stosunek pracodawcy do pracownika.* str. 28 format 1/32. Warszawa 1937. Nakł. Zjednoczenia polskich inżynierów katolików. Warszawa, Nowogrodzka 49 p. 32.

Wypisy z pism teologicznych, kazań, i encyklik odnoszące się do etyki pracodawcy w stosunkach pracy. Wskazanie na tę stronę zagadnienia jest niewątpliwie zasługą; powaga jej wymaga jednak daleko obszerniejszych prac aniżeli może dać mała broszurka.

Inż. Roman Borelowski. *Krótką bibliografia religijna oraz wiążących się z religią zagadnień filozoficznych i społecznych.* Warszawa 1937 str. 40 format 1/32. Nakład Z.P. Inż. Kat.

Teologia, egzegeza, katechizacja, propaganda, polityka—„Życie społeczne i gospodarcze” przynosi tylko 35 pozycji bibliograficznych na ogólną liczbę 566, a i te w pokażnej części poświęcone są, gdy sędzić z tytułów, raczej polityce, niż sprawom społeczno-gospodarczym.

Janusz Ignaszewski. *W obliczu zasadniczych przeobrażeń.* Katowice, 1937 str. 40 f. A. 6.

Rozważania o potrzebach aktualnych polskiego hutnictwa żelaznego. Właściwe problemy techniczne pozostają tu na uboczu; na plan pierwszy wysuwają się sprawy polityki gospodarczej.

Kazimierz Siwicki. *Rola państwa w elektryfikacji Anglii.* Warszawa 1937. str. 30 f. 1/8 Nakł. Polskiego Komitetu Energetycznego.

Rozwój ustawodawstwa elektrycznego w Anglii w okresach 1882—1914—19—26—36. Stan obecny. Plan reorganizacji gospodarki elektrycznej i wyniki (mapa sieci przewodów w całej Anglii). Organizacja „Centralnego Zakładu Elektrycznego” zakres, finanse, kontrola. Wobec wielkiej wagi zagadnień elektryfikacyjnych u nas zapoznanie się z doświadczeniem i rozwiązaniem angielskim może być tylko korzystne.

Eryk A. Kołontay. *Naprawa Polskiej Gospodarki Tłuszczowej.* (Zarys projektu), Katowice 1937 str. 67 f. 1/16.

Rzecz ujęta nie od strony technicznej problemu, lecz poświęcona polityce gospodarczej w tej dziedzinie. Autor jako rzeczoznawca Podkomisji tłuszczowej pragnie wyłuszczyć naszym czynnikom rządowym swój osobisty pogląd na to zagadnienie, a zagadnieniem jest sprawa użytkowania tłuszczów krajowej produkcji rolniczej, głównie zaś nasion olejnych.