

Contràriament a altres autors que consideren les dues menes d'òxids de plom com a formes polimòrfiques, la forma groga havent de cristallitzar dintre el sistema rombic i la forma roja dintre el sistema tetragonal, GLASSTONE ha arribat a la conclusió, després d'efectuar mesures de conductibilitat elèctrica, que el litargiri groc no era més que un aglomerat de l'òxid roig.

Els assaigs d'APPELBY i de REID s'oposen a aquesta explicació. Aquests autors són partidaris de la precitada teoria de les dues formes polimòrfiques i es recolzen sobre la determinació del pes específic que ells han trobat igual a 9,27 per a l'òxid roig i a 8,7 per a l'òxid groc.

Aquesta divergència d'opinió ha estat definitivament tallada pels assaigs per mitjà de raigs X executats per KOHLSCHÜTER i SCHERRER. El primer d'aquests savis ja havia estudiat en altre temps, en col·laboració amb ROESTI, la preparació dels diferents òxids de plom. Aquests assaigs han demostrat que l'òxid de plom és groc quan es forma a l'estat molt dividit molecular, ja sigui en una solució o en un vapor. L'òxid de plom roig es forma, al contrari, per la disgregació de l'hidrat sòlid $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ o d'una altra transformació topoquímica. L'estudi radiològic demostra que l'òxid de plom roig són formes polimòrfiques diferents, el punt de transició de les quals es troba al voltant de 587°C .

II.—DESCRIPCIÓ DELS ÒXIDS DE PLOM EMPRATS.

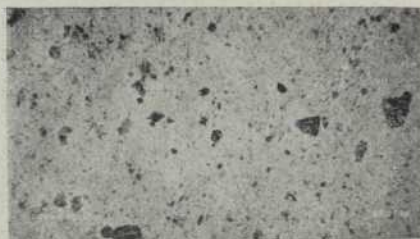
Per tal de fer esdevenir els assaigs tan generals com fos possible, el laboratori de química de la Societat Anònima Brown, Boveri i Cia., ha utilitzat els òxids de plom més diversos, l'especificació dels quals és donada en la taula següent:

DESIGNACIÓ	COLOR	PREPARACIÓ
Oxid núm. 1	roig - groc	Acetat de plom + amoníac en excés. Hidròxid escalfat a 250°C .
Oxid núm. 2	groc	Oxalat de plom escalfat a 500°C .
Oxid núm. 3	roig	Oxalat de plom escalfat de 300 a 330°C .
Oxid núm. 4	groc - brú	Acetat de plom + amoníac i lleixiu de sosa. Hidròxid escalfat a 250°C .
Oxid núm. 5	bú - groc	Litargiri comercial.
Oxid núm. 6	groc - clar	Litargiris «Tego» de la Casa Goldschmidt d'Essen. Oxidació de va ors de plom.
Oxid núm. 7	» »	

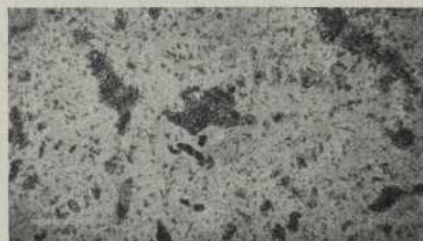
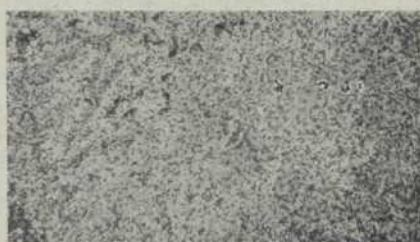
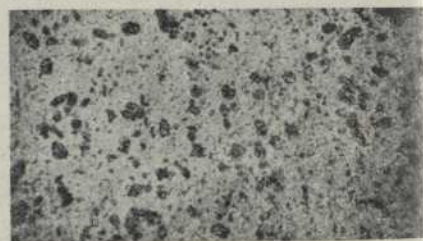
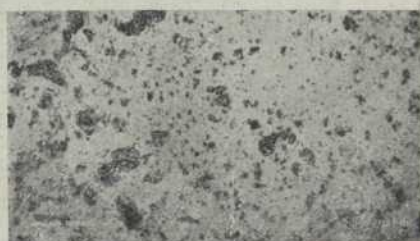
FEITKNECHT demostra en els seus treballs citats abans, que la forma sota la qual l'òxid emprat cristallitza juga un paper important en el procés de l'enduriment dels ciments a base de magnèsia. És, doncs, molt important, el cercar de conèixer, d'antuvi, el més bé possible, els òxids de plom utilitzats per a la fabricació dels diferents ciments, és a dir, caracteritzar-los de manera més precisa que per la indicació del color i de la preparació, com hom ho ha fet en la taula esmentada.

Les figures 1 a 7 representen vistes microscòpiques dels diferents òxids de plom utilitzats. Una mostra de cada un dels set òxids tinguts en compte ha estat escampada, molt finament dividida, sobre una placa de vidre i fotografiada amb un augment de 50. Hom es dona compte, per l'examen d'aquestes figures, que els diferents

òxids contenen partícules de tamanys molt diferents. L'òxid roig núm. 3 deixa veure una homogeneïtat bastant grossa, cosa que GLASSTONE ja havia constatat. Per contra, els òxids grocs contenen, a excepció dels dos litargiris TEGO, elements de formes molt



Figs. 1 a 7
Micrografies dels òxids de plom.



diverses que han estat considerats com aglomerats pels qui els han estudiat. Sembla que els elements més grossos no són més que formes aglomerades en el moment de la deshidratació de l'hidròxid i que ja no permeten de mesurar la grandària real de les partícules.

Figs. 8a a 8g
Corbes de repartiment dels tamanys de les partícules dels òxids de plom.

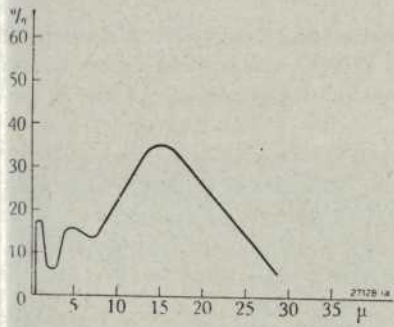


Fig. 8a. Oxyde 1

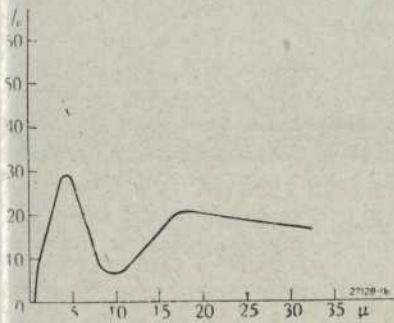


Fig. 8b. Oxyde 2.

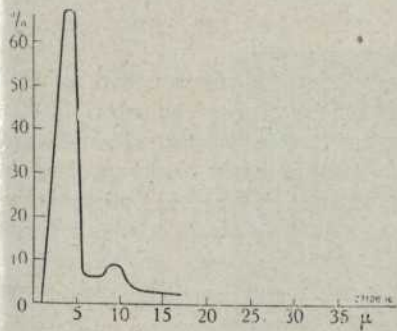


Fig. 8c. Oxyde 3.

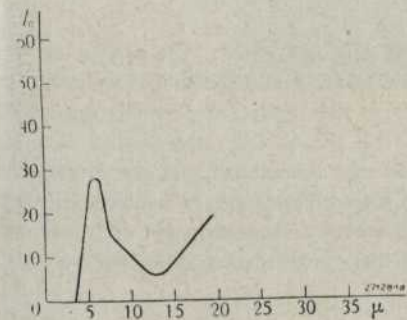


Fig. 8d. Oxyde 4.

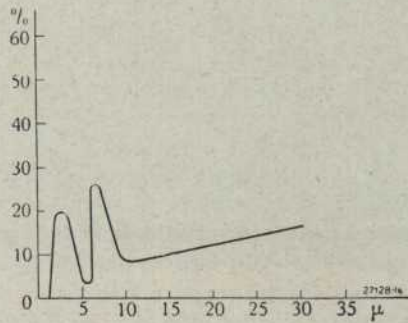


Fig. 8e. Oxyde 5.

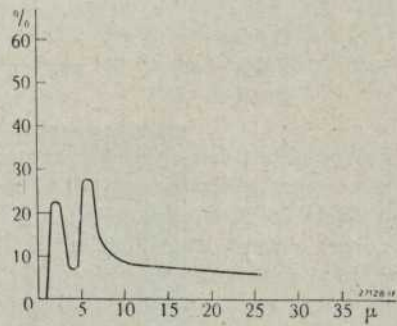


Fig. 8f. Oxyde 6.

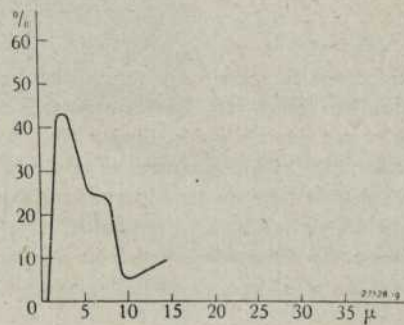


Fig. 8g. Oxyde 7.

Les indicacions del microscopi foren completades per la determinació aproximada del tamany de les partícules. Les corbes establertes són reproduïdes en les figures 8a a 8g. Tal com es desprenia ja dels treballs de GLASSTONE, l'òxid roig es compon de partícules de 2 a 6 μ , mentre que els diferents òxids grocs contenen partícules que atenyen 30 μ . De tots els òxids grocs els dos litargiris TEGO són els més fins, per bé que això no ressalti molt netament d'aquest assaig de sedimentació durant el qual s'han format, probablement, partícules més grosses per aglomeració. Hom indica, sovint, la finor d'un pòlvor pel quocient del pes pel volum. El pòlvor més fi és aquell per al qual aquest valor és més petit. Per als òxids estudiats, el quocient ha estat calculat partint del volum de sedimentació i ha donat els valors següents:

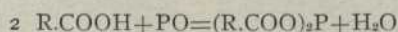
Oxids	1	2	3	4	5	6	7
	1,02	1,53	1,0	0,95	2,14	1,10	0,60

En la reacció de l'òxid de plom sòlid i de la fase líquida, en el cas particular la glicerina, no solament és el tamany de les partícules, sinó sobretot, llur superfície activa i les seves propietats allò que té més gran importància. Per tal de determinar aquestes propietats, hom ha fet ús, novament ací, d'un mètode utilitzat amb èxit per a l'estudi dels pigments en la indústria dels colors i que consisteix en la determinació de l'índex d'oli. Per índex d'oli de lli hom entén el nombre de centímetres cúbics d'oli de lli filtrat que cal emprar per tal de transformar en una pasta consistent 100 gr de pigment.

Els òxids han donat els resultats següents:

Oxids:	1	2	3	4	5	6	7
Índex d'oli de lli:	13,5	7,5	12,2	12,5	6	11	17
Quocient P/V:	1,02	1,53	1	0,95	2,14	1,10	0,60

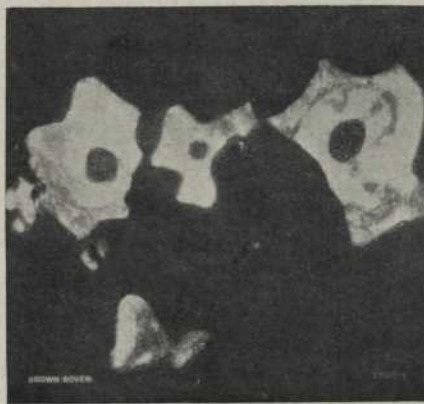
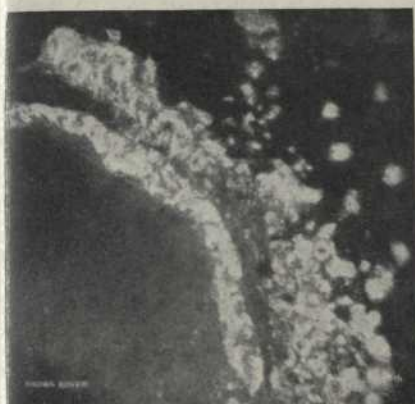
Les propietats dels òxids han estat encara estudiades tot recerçant llur aptitud a formar sabons glicèrids. Per tal d'estudiar la saponificació hom ha estès els diferents òxids de plom sobre vidres per a preparacions microscòpiques, afegint-hi àcid oleic pur; després d'haver deixat produir-se la reacció durant 48 hores, hom ha observat al microscopi els sabons així obtinguts. Aquests darrers són òpticament actius i poden, per consegüent, ésser ben estudiats en la llum polaritzada. Les figures 9a i 9b reproduïxen dues fotografies preses a la llum polaritzada amb un augment de 50. DIGGS i CHAMPBELL, han pogut demostrar recentment que l'àcid oleic forma amb l'òxid de plom un sabó de plom que té la fórmula següent:



mentre que la reacció amb una grassa neutra és més complicada. Els assaigs ací relatats han estat fets, per consegüent, amb àcid oleic. Hom constata, igualment, en aquest cas que els òxids, l'índex d'oli dels quals és més elevat, són aquells que poden formar més ràpidament sabons de plom.

Sobre la base de les observacions esmentades més amunt, hom pot considerar com adquirits els resultats respecte dels set òxids de plom emprats per a la preparació dels ciments. En concordància amb els treballs de GLASSTONE, hom ha pogut constatar que l'òxid de plom roig és molt homogeni i que la major part de les seves partícules te-

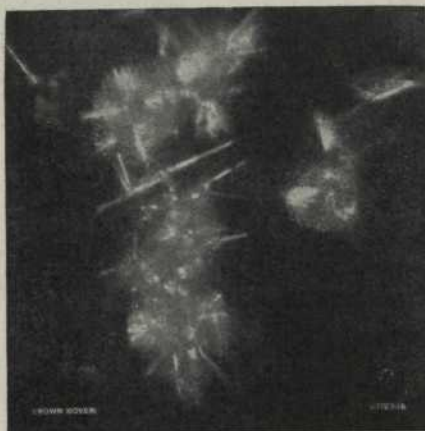
nen un tamany de 2 a 6 μ . Els òxids grocs poden conèixer partícules de tamany molt diferents, que poden atènyer fins 35 μ ; aquestes partícules poden ésser, no obstant, reduïdes per fregament amb partícules més petites, les quals, tal com revela



Oxid 5 × 50
Fig. 9a. - Fotografia de sabó de plom a la llum polaritzada.

Oxid 6 × 50
Fig. 9b. - Fotografia de sabó de plom a la llum polaritzada.

l'índex d'oli, la majoria són més petites que les partícules d'òxid roig. La facultat d'entrar en reacció depèn poc, no obstant, de l'tamany de les partícules, i és, sobretot, la superfície activa allò que exerceix una influència. La facultat d'entrar en reacció



Oxid 3 × 650
Fig. 10 - Fotografia de glicèrid de plom a la llum polaritzada.

ha estat determinada amb l'ajuda de l'índex d'oli, de la saponificació i de la formació dels glicèrids. L'òxid groc núm. 2 i el litargiri comercial núm. 5 solament poden ésser reduïts a pols més fina per mastegament de la pasta que formen amb l'oli; aquests cossos presenten, per consegüent també, el més petit índex d'oli i la més feble facultat d'entrar en reacció. L'òxid núm. 7 era el més actiu.

III.—ESTUDI DELS DIFERENTS CIMENTS

Les aplicacions pràctiques dels ciments a la glicerina i al litargiri ja han ensenyat que els components havien d'ésser barrejats en determinades proporcions, per tal que el ciment presenti una resistència convenient. Actualment hom coneix un cert nombre de fórmules empíriques per a l'elaboració dels ciments, sense saber exactament com es fa la reacció. En els treballs que han publicat sobre els ciments a l'òxid i al clorur

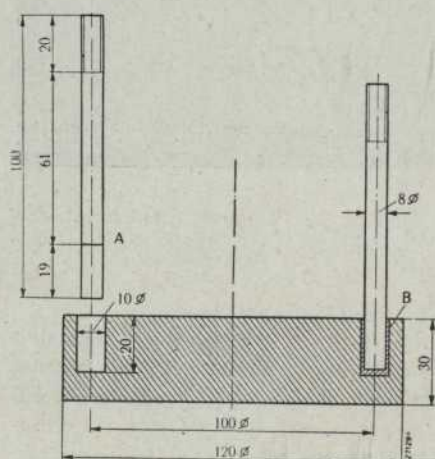


Fig. 11 - Esquema de l'aparell utilitzat per als assaigs de resistència dels ciments.

A = Fita

B = ciment

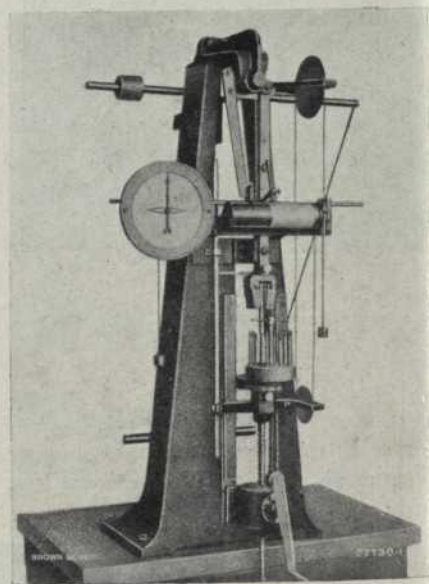
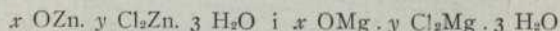
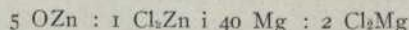


Fig. 12 - Aparell per als assaigs de resistència

de zinc i sobre aquells a l'òxid i al clorur de magnesi, NAGEL i GRUSS han estudiat primer que ningú la influència de les proporcions de la mescla sobre la resistència mecànica i el temps de presa dels ciments, en aquests dos casos. Tant per als ciments a base de zinc com per als a base de magnesi, hom ha pogut determinar perfectament les valors màximes per a la resistència mecànica. Aquests dos autors admeten que tenen lloc reaccions químiques que poden ésser posades sota la forma general següent:



Les resistències de màxima són obtingudes per les proporcions següents:



Donats els resultats dels assaigs executats per aquests autors, s'imposava començar l'estudi dels ciments a la glicerina i al plom tot determinant la influència de la proporció de la mescla.

L'aparell, el qual permet de determinar el temps de presa i la resistència del ciment és molt simple. La fig. 11 representa, esquemàticament, la disposició adoptada. L'extremitat superior de les tiges d'assaig és filetejada; hom hi fixa un dispositiu simple que, al seu torn, és apretat entre les grapes d'una màquina AUSLER per a assaigs de tracció. La figura 12 mostra la disposició de conjunt de l'aparell a punt per a un assaig.

Resulta, dels assaigs, que les proporcions més favorables per als diferents òxids són les següents:

- Oxid 1 2PbO : 1 glicerina
- Oxid 2 2PbO : 1 glicerina
- Oxid 3 2PbO : 1 glicerina
- Oxid 4 2PbO : 1 glicerina
- Oxid 5 3PbO : 1 glicerina
- Oxid 6 1PbO : 1 glicerina
- Oxid 7 1PbO : 1 glicerina

Hom ha remarcat, per a diferents continguts en aigua de la glicerina alguns fenòmens molt interessants, dels quals resulta l'evidència que la presència d'una certa quantitat d'aigua és necessària per tal d'obtenir l'enduriment correcte del ciment.

Els assaigs han estat, després, portats a estudiar l'acció sobre l'enduriment dels ciments exercida per la humitat de l'aire. Des del punt de vista pràctic hom pot concloure que la humitat de l'aire no juga cap paper apreciable en l'enduriment i en la resistència dels ciments.

Hom ha observat, de vegades, en servei, que alguns ciments presenten sobre llur superfície una capa blanca, fràgil, de fàcil treure. L'anàlisi químic d'aquesta matèria indica que es tracta d'un carbonat de plom i, eventualment, d'un carbonat de plom bàsic. Aquesta sal pot resultar de l'acció de l'anhidrid carbònic contingut en l'aire. Els assaigs descrits més amunt tenien per fi determinar dintre quins límits l'anhidrid carbònic (CO₂) podia obrar damunt la superfície del ciment. Hom ha preparat amb els òxids disponibles, ciments que han estat enformats en anells de 50 mm de diàmetre exterior i de 10 mm d'altura aproximadament; la superfície lliure de prop de 12 cmq. ha estat ben polida. Després de l'enduriment aquestes mostres han estat sotmeses durant varis dies a un corrent de CO₂ en atmosfera d'aire sec. Al cap de 10 i de 20 dies, les mostres han estat pesades i llur augment de pes ha estat considerat com % de CO₂. Aquesta primera indicació ha estat completada treient curiosament la capa superior d'aquestes mostres, sotmeses durant 20 dies a l'acció de l'anhidrid carbònic i determinant quantitativament el contingut en CO₂.—Aquests assaigs han donat els resultats següents:

OXIDS Núms	1	2	3	4	5	6	7
Relació:							
PbO : Glicerina	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 1	1 : 1
CO ₂ absorbit en 20 dies, en grs:	0,94	0,74	0,69	0,77	0,48	1,53	1,56
Contingut en CO ₂ de la capa superior en %	12,9	7,1	7,1	7,9	6,	15,9	15,2

La textura dels ciments encara pot ésser estudiada d'una altra manera per un assaig d'empremta.

Fa alguns anys, MEYER, publicà els resultats dels seus estudis sobre l'assaig de duresa de les matèries isolants; mostrà que era impossible d'emprar amb aquest fi qualsevol dels mètodes ordinaris. Contínuament, proposà de substituir les boles o les puntes per un cilindre d'acer trempat de 9 mm de diàmetre.

La figura 13 mostra la manera de comportar-se dels ciment assajats. Els assaigs han durat 20 dies. Les mostres eren col·locades dintre una atmosfera tan exempta com possible d'anhidrid carbònic.

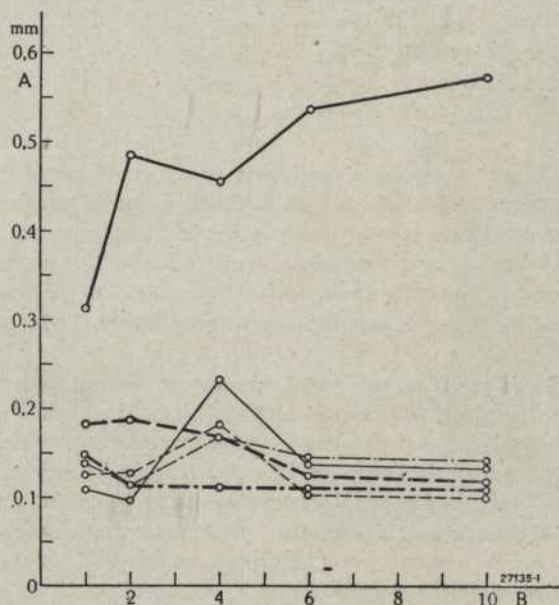


Fig. 13 - Assaig de l'empremta en funció del temps
A = Profunditat de l'empremta en mm. B = Dies

Aquests resultats i les resistències corresponents mesurades fan pensar que en els ciments a base d'òxid de plom i de glicerina, no es produeixen solament glicèrids i, per consegüent, la cristallització de la massa, sinó que altres fenòmens acompanyen la presa; es formen, probablement, agregats complicats en els quals, no solament les forces d'afinitat, sinó també les forces intermoleculares, juguen un paper.

És important per a la pràctica, de saber en quant de temps un ciment donat es pren, és a dir, en quant de temps ell ateny la seva màxima resistència. A fi de dilucidar aquesta qüestió, hom ha emprat una sèrie d'assaigs amb els ciments preparats de la mateixa manera que per als assaigs precedents. La resistència a la tracció ha estat determinada després de 2,5, 10 i 20 hores. Els ciments han estat preparats amb glicerina al 85 %.

Quan la mescla és feta en les proporcions més favorables, l'enduriment es produeix molt ràpidament. La resistència màxima ha estat atesa, en tots els casos, al

cap de 20 hores. És recomanat, per als estudis de la resistència dels ciments, no escollir més que temps de presa d'aquesta durada, a menys que hom es proposi de fer un estudi exacte de la reacció des del començ de les operacions.

Hom pot treure dels assaigs descrits més amunt les conclusions següents:

La formació d'un ciment al litargiri i a la glicerina depèn en gran part de les matèries primes emprades. L'assaig de sedimentació tenint per fi el determinar la grandària de les partícules, no pot servir de criteri en quan a la valor d'un òxid de plom per a la preparació de ciments i a la seva facilitat d'entrar en reacció amb la glicerina. La reacció depèn no solament de la grandària de les partícules, sinò, sobretot, de la propietat de la superfície dels òxids d'entrar en reacció. El quocient pes:volum de sedimentació dona un renenyament més precís. L'índex d'oli permet de conèixer bastant bé les propietats de la superfície del conjunt de les partícules; hom pot trobar relacions entre aquesta valor i la resistència a la tracció. Més: la formació del ciment depèn igualment del contingut en aigua de la glicerina emprada. El millor ciment és obtingut amb glicerina contenint un 15 % d'aigua.

Contràriament als ciments a base d'òxids de zinc i de magnesi que presenten una resistència màxima ben determinada per una certa relació de la mescla de l'òxid sòlid i de la solució salina, l'enduriment dels ciments al litargiri depèn fortament d'altres factors distintis a la formació de combinacions químiques. Hom s'ha donat compte que segons les propietats de la superfície activa de l'òxid de plom, hom obté la resistència màxima amb diferents proporcions dels components. Per exemple, la resistència d'un ciment preparat amb òxid d'índex d'oli més feble i, per consegüent, versemblantment, amb la més petita superfície activa, és màxima per a la proporció $3\text{PbO} : 1$ glicerina, mentre que si hom empra un òxid tenint un índex elevat, el millor resultat serà obtingut amb la mescla $1\text{PbO} : 1$ glicerina. Hom pot, doncs, afirmar que el procés d'enduriment no pot, com per als ciments a l'òxid zinc i al magnesi, ésser atribuït principalment a la formació de combinacions químiques. La transformació consisteix, així com ja queda dit, en una hidratació de l'òxid de plom, tant més intensa com més gran és la superfície activa (vegi's òxids 6 i 7 amb la glicerina al 3 % d'aigua). Es formen, desseguida, glicèrids actius diòptics que tenen una forta tendència a agrupar-se en agregats i que determinen així, la textura final del ciment. Si la velocitat de cristallització dels glicèrids és molt gran, poden formar-se també ciments de textura cristal·lina. Aquest punt encara ha d'ésser estudiat més exactament. Un ciment de textura molt cristal·lina es comportà altrament que un ciment de textura amorfa contenint poques cristallitzacions. Hom ha constatat, per exemple, que la resistència a la tracció dels ciments del segon gènere de textura (ciments dels òxids 6 i 7) és, per altres proporcions de la mescla, tan elevada com la dels del primer gènere. La resistència a la compressió, és, no obstant, menys gran,—a causa de la configuració aglomerada deformable dels seus elements—que la dels ciments de textura cristal·lina, més dura. La manera de comportar-se dintre una atmòsfera d'anhídrid carbònic depèn igualment de la textura. La velocitat de presa del ciment és gran per a totes les proporcions favorables de la mescla. Hom pot dir que, pràcticament, un bon ciment ha atès la seva més gran resistència al cap de 20 hores com a màxim.