

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI

NR 2-3

LUTY - MARZEC 1950 R



TREŚĆ

Str.	Str.
Z. Szymusik — Zagadnienie jakości produkcji przemysłu chemicznego	61
E. Trepka — Przeobrażenia światowego przemysłu chemicznego	65
M. Śmiałowski — Pasywność metali w teorii i praktyce	70
N. Majchert — Planeta — Ochrona przed korozją	77
St. Minc i L. Stolarczyk — Ochrona katodowa blachy poszycia okrętowego w zależności od składu protektorów i składu chemicznego mini, użytej w charakterze pigmentu	87
L. Leśniewicz — Nowoczesne metody szybkiej fosfatyzacji metali	95
S. Richter — Stale konstrukcyjne stosowane przy budowie urządzeń do produkcji materiałów pędnych	99
J. Grębski — Bakterie niszczące beton i żelazo	105
M. Zdarzyński - Hermanowski — Uwagi do wyników planu trzyletniego w przemyśle chemicznym	111
BIBLIOGRAFIA	113
BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ	
J. Michałowska — Otrzymywanie produktów obniżających temperaturę krzepnięcia olejów smarowych	120
Z. Błaszowska i A. Szperl — Metoda kolorymetryczna szybkiego oznaczania sodu i potasu w mieszaninach ich soli	125
E. Treszczanowicz i St. Ciborowski — Oczyszczanie i uwodornianie naftalenu do tetraliny	132
ZE ŚWIATA	
Współczesne metody automatycznej analizy gazów w przemyśle — L. L.	134

СОДЕРЖАНИЕ

З. Шимусик — Проблемы качества продуктов химпромышленности	61
Э. Трепка — Преобразования мировой химпромышленности	65
М. Смяловский — Пассивность металлов в теории и практике	70
Н. Маҗхерт - Планета — Защита пред коррозией	77
С. Минц и Л. Столячик — Катодная защита жестяной наружной обшивки кораблей в зависимости от состава протекторов и химического состава сурика употребляемого в качестве пигмента	87
Л. Лесневич — Новые методы фосфатизации металлов	95
Ст. Рихтер — Конструктивные стали употребляемые в строительстве оборудования для продукции моторного топлива	99
Я. Грембский — Бактерии разрушающие бетон и железо	105
М. Здажинский - Германовский — Реализация трехлетнего плана в химпромышленности	111
Библиография	113
Бюллетень Главного Института Промышленной Химии	
Е. Михаловская — Получение продуктов понижающих температуру замерзания машинного масла	120
З. Блашковская и А. Щерль — Колориметрический метод скоростного обозначения калия и натрия в смесях их солей	125
Э. Трещанович и Ст. Циборовский — Очистка и гидрогенизация нафталина для продукции тетралина	152

З а р у б е ж о м

С. С. С. Р.

CONTENTS

Problems of Production Quality in the Chemical Industry — by Z. Szymusik	61
Changes in the World Chemical Industry — by E. Trepka	65
Passivity of Metals in Theory and Practice — by M. Smiałowski	70
Protection of Metals from Corrosion — by N. Majchert - Planeta	77
The Cathodic Protection of Ship Sheet Steel — by S. Minc and L. Stolarczyk	87
Recent Methods for Quick Phosphate Treatment of Metals — by L. Leśniewicz	95
Steel for the Constructions used in the Production of Fuel Materials — by S. Richter	99
Bacteria destroying Concrets and Iron — by J. Grębski	105
Introductory Remarks on the Realization of the 3 Year's Plan in Chemical Industry — by M. Żdarzyński - Hermanowski	111
BIBLIOGRAPHY	113

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

Products Lowering Melting Point of the Lubricating Oils — by J. Michalowska	120
A Colorimetric Method for Quick Determination of Sodium and Potassium in the Mixture of their Salts — by, Z. Błaszowska and A. Szperl	125
Hydrogenation of Naphtalene to Teatralin — by E. Treszczanowicz and S. Ciborowski	132
FROM THE WORLD	134
U.S.S.R.	134

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK (29) VI

A 12557

LUTY-MARZEC 1950

M. W. G.

Nr 2-3



4347

Zagadnienie jakości produkcji w przemyśle chemicznym

Z. Szymusik

Zainicjowana przez miarodajne czynniki „biłwa o ilość produkcji” została wygrana z nadwyżką. O tym mówią nam codzienne meldunki zakładów publikowane w prasie, przez radio, potwierdzają to oficjalne komunikaty PKPG, obejmujące całość gospodarki państwowej, a nawet wzmianki w nie zawsze nam życzliwej prasie zagranicznej.

Dziś już jest jasne dla wszystkich, że zniszczony przez okupanta lub przez działania wojenne przemysł zdołaliśmy nie tylko odbudować i uruchomić, ale nawet w wielu wypadkach — uwielokrotnić jego produkcję.

Typowym przykładem jest przemysł nawozów azotowych, który po wojnie wystartował z jedną fabryką nadającą się do uruchomienia i jedną całkowicie zdemontowaną i poroziąganą po całej prawie Europie. I tu, może najwyraźniej z całego przemysłu, okazało się, co może zdziałać fachowość, ożywiona uświadomieniem społecznym i zgodną współpracą wszystkich pracowników. W ciągu niespełna dwóch lat, mimo kolosalnych trudności przewieziono różnymi środkami lokomocji około 800 wagonów aparatury, *zmontowano i uruchomiono fabrykę*, ku wielkiemu zdumieniu obecnych przy tym rzeczoznawców zagranicznych, nastawionych od początku sceptycznie do „polskiej gospodarki”.

Biegli w statystyce ujęli ten sukces krótko i zwięźle:

średnie zużycie azotu na 1 ha w 1937/38 1,66 kg

„ „ „ „ „ „ 1947/48 3,85 kg

Te dwie cyfry doskonale obrazują cały ogrom wysiłku, jaki załogi tych fabryk musiały wykonać na małym w skali ogólnopanstwowej odcinku frontu walki o ilość, ale niezmiernie ważnym, jeśli idzie o *wyżywienie rzeszy robotniczej*, o zwiększenie potencjału przemysłowego Polski przez przerzucenie pewnej ilości ludności rolniczej do fabryk.

Niestety, w parze ze zwiększeniem produkcji szło często pogorszenie jej jakości. Powodów tego zjawiska było wiele. Przede wszystkim brak kadr fachowców, przetrzebionych przez wojnę, obozy koncentracyjne i emigrację. Brak odpowiednich surowców, wzorców, standartów i norm — zmuszały do produkowania wg ustnego przepisu lub tradycji — albo co najgorsze na tzw. „wyczucie”. Częstokroć wchodziła niestety również w grę zła wola, niewłaściwe zrozumienie swoich interesów narodowych i niewłaściwe nastawienie do nowej rzeczywistości.

Liczne sygnały z terenu w sprawie obniżenia jakości produkcji zostały przyjęte przez właściwe czynniki ze zrozumieniem i po analizie sytuacji zapadła krótka decyzja: „czas rozpocząć bitwę o jakość produkcji”.

Pierwszym przemysłem, który, doceniając powagę sytuacji, przystąpił do tej walki na wszystkich odcinkach był PRZEMYSŁ CHEMICZNY.

W styczniu 1950 r. zwołana została przez Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego konferencja robocza dyrektorów naczelnych i tech-

nicznych oraz kierowników Wydziałów Kontroli Jakości i Planowania Produkcji podległych przedsiębiorstw.

Naczelnym zagadnieniem obrad było właśnie ułożenie planu prac, zmierzających do poprawy jakości produkcji.

Niska jakość surowców podstawowych zmusiła przemysł chemiczny, korzystający w poważnym stopniu z dostaw z zewnątrz, do uważniejszego niż dotąd zajęcia się problemem jakości. Zagadnienie to przewija się jak nić przewodnia przez wszystkie prawie narady wytwórcze fabryk nad zabezpieczeniem wykonania planów produkcyjnych i nad uzasadnieniem wniosków o obniżenie planów.

Zwiększenie wartości cieplnej węgla, obniżenie procentowości jego popiołu, podniesienie jakości koksu, kamienia wapiennego, odlewów, pomp — oto bezpośrednie wytyczne dla różnych przemysłów. W przemyśle chemicznym chodziłoby w pierwszym rzędzie o usuwanie zanieczyszczeń różnego rodzaju.

W takiej sytuacji mimo woli na myśl przychodzi porównania z wyrobami przedwojennymi, porównania — należy przyznać bezstronnie — nieraz na niekorzyść wyrobów powojennych. W gruncie rzeczy jest to sprawa znacznie więcej skomplikowana, niż wygląda, i zasługuje, by się nad nią chwilę zastanowić, wnikając głębiej w tło obu okresów. W Polsce przedwojennej zwłaszcza w latach kryzysowych, rzeczywiście jakość niektórych wyrobów była wysoka, gdyż konkurencja zmuszała fabrykanta do dostarczania wyrobów o wysokiej jakości, bo źle trudno było sprzedać. Na tym tle, przy zwięzonym zakresie kupujących jakość utrzymywała się automatycznie na wysokim poziomie. Dziś sytuacja wygląda inaczej: z powodu ogólnego wzrostu dobrobytu mas pracujących w Polsce i włączenia w grono kupujących robotników i chłopów, zwiększył się głód towarowy. Jeżeli uprzytomnimy sobie, że wg oficjalnych statystyk ludności wiejskiej było 70% — a byli to w przeważnej części małorolni, że przynajmniej połowa klasy robotniczej składała się przed wojną z bezrobotnych lub ludzi zarabiających tak niewiele, że o kupowaniu przez nich wyrobów przemysłowych nie mogło być mowy, obraz ten się zaostrzy i stwierdzimy, że kupujących przed wojną było kilkakrotnie mniej niż dzisiaj. Ilość kupujących zwiększyła się zatem po wojnie prawie

pięciokrotnie, ale produkcja powojenna nie została jeszcze pięciokrotnie zwiększona.

Prezydent Bierut powiedział, że przestępstwem jest dawanie środków pieniężnych w większym stopniu, niż je można pokryć masą towarową.

Jeśli zwiększony popyt ma być uderzeniem wroga klasowego, to jest to moment bardzo ważny. Na tym tle można doprowadzić do zaostrzenia sytuacji jakościowej produkcji. Ponieważ zakres ludzi kupujących wzrósł 5-krotnie, ludzie kupują wszystko, nie zwracając uwagi na jakość produkcji. Prawie wszystkie środki, które były i są do dyspozycji, jak np. system płac akordowych dla robotników i płac premiovych dla pracowników umysłowych, są nastawione w naszej gospodarce wyraźnie na powiększenie ilości produkcji. Przy takim układzie, gdzie z jednej strony jest łatwość zbytu, a z drugiej strony wszystko sprzyja wzrostowi produkcji, może zaistnieć zaniedbanie jakości produkcji.

Na tym też tle powstał często lekkomyślny, niedbały i szkodliwy stosunek do produkcji i często nawet jej jakość stała się przedmiotem wrogiej akcji szkodnictwa, wrogów wewnętrznych, agentów zewnętrznych, imperialistów i wroga klasowego.

Sprawa jakości produkcji była również poruszana niedawno przez zastępcę przewodniczącego PKPG min. Szyra w artykule publikowanym w czasopiśmie „Nowe Drogi“ nr 5/17, gdzie wymieniono kilka drastycznych przykładów złej jakości produkcji, spowodowanej sabotażem czynników wrogich Polsce Ludowej, bezmyślnością, niedopatrzaniem kontroli czy niefachowością.

Punktem wyjściowym do walki o jakość produkcji jest zdanie sobie sprawy z celu, do którego dążymy; należy ustalić, jakie własności musi posiadać produkt, należy więc opracować *warunki techniczne* dla każdego produktu.

Nasze normy przemysłowe są często przestarzałe i nie nadążają z postępem techniki, w wielu wypadkach bardzo ogólnikowe, a dla wielu zasadniczych produktów jeszcze ich nie wydano (np. kwas siarkowy). Wprawdzie Przemysł Chemiczny samorzutnie opracował szereg warunków jakościowych, ale wszystko to miało charakter prowizoryczny, doraźny i raczej wewnętrzny. Ponieważ nie mamy ani ludzi, ani czasu na odrobienie zaległości i opracowanie oryginalnych norm, najłatwiej i najkorzystniej

było sięgnąć, jak zwykle w takiej sytuacji, do dorobku innych. W Związku Radzieckim już w roku 1940 wydano specjalną ustawę o ochronie jakości, ustawę bardzo ostrą, która mobilizuje do ochrony jakości produkcji wszystkie środki posiadane przez państwo socjalistyczne, do kodeksu karnego włącznie. Równocześnie rozpoczęto tam szeroko zakrojoną pracę nad normami jakościowymi, które stosownie do wymagań dzisiejszej techniki — nie są jedno, ale wielogatunkowe.

Normy te są już w tłumaczeniu i w najbliższym czasie będą przesłane zakładom do wypowiedzenia się odnośnie wprowadzenia ewentualnych zmian, czy uzupełnień, wywołanych odrębnym charakterem polskiego przemysłu chemicznego, względnie niskim stosunkowo stopniem specjalizacji. Zasadniczo nie przewiduje się większych zmian, ponieważ, jak już wspomniano, normy radzieckie są wielogatunkowe.

Wprowadzenie tych norm, jako tymczasowych wewnętrznych warunków technicznych dla przemysłu chemicznego, jest naczelnym zadaniem organów Kontroli Jakości Produkcji (zwanych w skrócie TK) na pierwszy kwartał 1950 r.

Takie warunki techniczne pozwolą nam zorientować się, czy i w jakim stopniu produkcja nasza się poprawia i *pozwolą nam ocenić obiektywnie poprawę jakości produkcji.*

Dzięki warunkom technicznym będziemy mogli *gatunkować* produkcję, unikając stosowania wysokowartościowych wyrobów tam, gdzie z powodzeniem można użyć niżej procentowych. Będzie również można zróżnicować surowce, zależnie odżądanego produktu; wreszcie odpowiednio wynagradzać pracowników lepiej pracującego zakładu, który produkuje więcej towaru wysokowartościowego pożądanego przez rynek.

Ułożenie nowego, odpowiadającego nowym wymaganiom, jakościowego planu produkcji i związanego z nim nowego systemu premiowania, jest osobnym polem pracy dla planistów i ekonomistów. Pamiętać przytem należy, że nie należy postępować szablono, ale każdy produkt musi być dokładnie przeanalizowany w ścisłym porozumieniu z organizacją zbytu, tj. Centralą Handlową. Z góry można przewidzieć, że napewno będą takie wypadki, kiedy w interesie ogólnopolskim będzie miała znaczenie raczej produkcja np. średniogatunkowego asortymentu.

W wypadku azotniaku podstawą oceny będzie ilość ogólna związanego azotu w postaci produktu handlowego (ok. 21% N), a nie wyprodukowanie azotniaku wysokoprocentowego, kosztem zmniejszenia ilości globalnie związanego azotu.

Wypływa stąd logiczny wniosek, że jakościowy plan produkcji i związany z nim system premiowania jego przekroczenia musi być orężem do walki na tych odcinkach, gdzie sprawa przedstawiała się dotychczas raczej niedobrze, względnie na odcinkach specjalnie ważnych, np. w dziale odczynników chemicznych, czy farmacji.

Nasuwa się teraz pytanie, jak mierzyć te przekroczenia planu jakościowego i jak je oceniać. Sposób rozwiązania jest bardzo prosty: należy wprowadzić różne gatunki tego samego produktu i opracować system cen niezmiennych niezależnych od czynników koniunkturalnych dla każdego gatunku produktu. System ten odpowiada naszym, uzgodnionym ze Zbytem, tendencjom rozwojowym i będzie podstawą do obliczania premii „za wykonanie planu jakościowego“, przyznawanej oczywiście dopiero po wypełnieniu ilościowego planu produkcji jako całości.

Następnym skolei parametrem, który pozwoli poprawić jakość produkcji będzie oddzielenie aparatu kontrolnego od laboratoriów i sprowadzenie go do roli czynnika opiniującego produkty. Dla osiągnięcia tego, kontrolerzy będą pobierali (ewentualnie z udziałem czynnika społecznego) próbki z bieżącej produkcji, przesyłali do analizy i porównywali otrzymane z laboratorium wyniki z obowiązującymi normami, kwalifikując odpowiednio dany produkt. Na kontrolerów wysunie się z reguły wysłużonych robotników, obeznanych z ciągami produkcyjnymi, poddając ich uprzednio specjalnemu przeszkoleniu w tym kierunku.

W ten sposób stworzony zostanie nowy organ, podobny do instytucji brakarzy w przemyśle włókienniczym, który będzie odpowiedzialny za jakość, podobnie jak kierownictwo ruchu odpowiada za produkcję.

System płac kontrolerów jakości będzie musiał być specjalnie opracowany, przyczem jako zasadę należałoby przyjąć zryczałtowaną pensję oraz zryczałtowaną, stosunkowo wysoką premię, z tym jednak, że za przepuszczenie złej lub niższej jakościowo produkcji przewidziane będą potrącenia.

Do współpracy w tej walce zostaną wciągnięte również Związki Zawodowe, które poprzez organizację współzawodnictwa jakościowego pozwolą na poprawienie sytuacji, podobnie, jak to miało miejsce w „bitwie o ilość”, podwyższając dzięki temu wartościowy plan obrotu globalnego Zakładu, a przy tej okazji — i zarobki pracowników.

Środkiem pomocniczym, o charakterze propagandowym, będą sporadycznie urządzone przez większe zakłady i przedsiębiorstwa, wystawy produktów wysokiej jakości, połączone z publikowaniem nazwisk zasłużonych przodowników produkcji. Wystawy te mogą dla porównania pokazywać również i złe produkty, obrazując w sposób przystępny przyczyny niedociągnięć, ewentualnie z podaniem nazwisk winnych zaniedbania i kar, jakie za to ponieśli.

Kilkugodzinna dyskusja, jaka wywiązała się na konferencji zagadnienia jakości w przemyśle chemicznym, była najlepszym dowodem, jak powszechny jest problem jakości produkcji i jak bardzo ta narada była wyrazem potrzeb chwili.

Wśród wielu wypowiedzi wybitnych fachowców, którzy przedstawiali stan istniejący na ich odcinku i omawiali środki zaradcze, nie brakło również uwag, które dadzą się uogólnić na cały przemysł. I tak np. stwierdzono, że niepopularność wprowadzonej niedawno kontroli jakości produkcji polega przeważnie na niezrozumieniu szkód, jakie nasza gospodarka ponosi na skutek wypuszczania przez przemysł produktów mało wartościowych. Konieczną jest popularyzacja tego zagadnienia czy to drogą odczytów, czy ulotek i wykorzystaniem do tego celu narad wytwórczych, Związków Zawodowych i czynników partyjnych.

Ze wszech miar słusznym wydaje się postulat, aby Kontrola Jakości nie ograniczyła się do samej chemii, ale objęła również i inne Centralne Zarządy, zwłaszcza te, które są dostawcami Chemii.

Należałoby również zwrócić uwagę na właściwe opakowania w szczególności szkła (dla odczynników i farmacji), proponując scentralizowanie produkcji w 1—2 hutach odpowiednio wyspecjalizowanych.

Ważna jest również sprawa planowania produkcji farmaceutycznej, która jest najściślej związana z życiem i występującymi w terenie,

a nie dającymi się przewidzieć, epidemiami i pandemiami. Produkcja środków farmaceutycznych w związku z niemożnością produkowania ich na skład (surowice, szczepionki), musi być planowana specjalnie elastycznie.

Wysunięto również projekt opracowania specjalnego systemu premiowania dla pracowników laboratoriów analitycznych, którzyby nie byli związani z premią produkcyjną, a zależał jedynie od pracy laboratorium.

Należy się również zastanowić nad sprawą inwestycji, które przeważnie nie posiadają warunków technicznych odbioru, co w praktyce przynosi ogromne szkody i przedłuża wykonanie produkcji. W szczególności dotyczy to aparatury chemicznej, pracującej pod ciśnieniem, dla której należałoby stworzyć specjalną placówkę kontrolną, wzorowaną na Stowarzyszeniu Dozoru Kotłków. Na przyszłość należy dążyć do tego, aby wszystkie poważniejsze projekty inwestycyjne obejmowały również warunki techniczne odbioru i warunki reklamacji.

Konieczne jest również dokładne przeanalizowanie procesów produkcyjnych, gdyż nieraz drobne zmiany pozwalają nawet z gorszego surowca otrzymać dobry jakościowo produkt.

Podkreślić należy znaczenie laboratoriów badawczych i doświadczalnych, których praca przyczyniła się już nieraz do usprawnienia produkcji, polepszenia jakości i poprawienia rentowności przez wykorzystanie produktów odpadkowych.

Z uznaniem należy powitać inicjatywę Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego, który zapoczątkował „bitwę o jakość”, pierwszą w historii naszego przemysłu akcję, zorganizowaną na tak szeroką skalę, kładąc jednocześnie duży nacisk na stałe szkolenie kadr, opracowanie szczegółowych instrukcji dla każdego stanowiska oraz stałe podwyższanie kwalifikacji robotników przez oddawanie ich w opiekę doświadczonych kierowników ruchu.

Podstawą stosunku do pracowników jest zaufanie, a sprawdzianem słuszności tego stanowiska musi być okresowa kontrola pracy jednostek podległych. Kontrola jakości produkcji, zapoczątkowana przez przemysł chemiczny, winna być rozciągnięta na cały przemysł.

Summary

Problems of production quality in the chemical industry are considered.

Przeobrażenia światowego przemysłu chemicznego*)

E. Trepka

Charakter przemian, jakie nastąpiły w ostatnich latach w przemyśle chemicznym, znalazł znamienne odbicie w nowszych podręcznikach i monografiach technologii chemicznej. Dawni autorzy (Lunga, Muspratt, Ost i in.) po wyjaśnieniu chemicznej strony procesu technologicznego najczęściej miejsca poświęcali opisowi mechanicznych urządzeń, podając nieraz drobne informacje o wymiarach oddzielnych aparatów albo szczegółowo analizując zalety i wady równolegle stosowanych kotłów pionowych i poziomych. Natomiast nowoczesne podręczniki kładą główny nacisk na fizyczne i fizyko-chemiczne podstawy operacji technicznych, zmierzając do ujęcia ich istoty w ścisłe wzory matematyczne.

Odkrycia i wynalazki w przemyśle chemicznym rzadko są obecnie dziełem przypadku; w coraz większym stopniu postęp techniczny jest wynikiem celowo skoordynowanego wysiłku, opartego na naukowych przesłankach. Gdy z tego punktu widzenia obserwować będziemy ostatni etap światowej wytwórczości chemicznej, to stwierdzimy najwybitniejsze osiągnięcia w krajach (jak Związek Radziecki i inne), posiadających liczne, umiejętnie współpracujące z przemysłem instytuty naukowe, o zróżniczkowanych programach działania.

Jako wyraźny rezultat systematycznie przeprowadzanych badań należy uważać zjawisko postępującego przyciągania mniej znanych lub mniej popularnych pierwiastków i ich związków do spełniania zadań technicznych.

Tytan do niedawna był używany głównie w postaci bieli tytanowej TiO_2 . W związku jednak z odkryciem licznych złóż minerałów i postępów metalurgii tytanu, coraz częściej stosowany jest sam metal, znacznie odporniejszy od stali na wysokie temperatury. Tytan jest wprawdzie atakowany przez kwas siarkowy, solny i fluorowodorowy, ale zato jest odporny na wpływ 65% kwasu azotowego, nawet przy wrzeniu, oraz na wpływ wody królewskiej, do temperatury 30°C .

Tantal wyróżnia się wielką odpornością mechaniczną i wysokim współczynnikiem przewodnictwa ciepła. Posiada wybitne własności antykorozyjne, szczególnie zaś dobrze znosi

działanie kwasów solnego i azotowego. Jest stosowany do wytwarzania takiej aparatury, która musi przeciwstawiać się zarówno mechanicznym, jak chemicznym oddziaływaniom, np. do wyrobu włosienic (filierok) w maszynach snujących jedwab sztuczny.

Molibden oddawna wchodzi w skład stopów stalowych, odpornych na korozję. Srebro odporne jest na działanie gryzących alkali (nawet stopionych), kwas fluorowodorowy i kwasy organiczne. Przeszkodą do szerszego technicznego stosowania jest zarówno wysoka cena metalu, jak i jego niewielka wytrzymałość mechaniczna.

Cyrkon i jego związki stosowane są coraz więcej. Tlenek cyrkonu ZrO_2 jest bardzo odporny na wysokie temperatury i nadaje się szczególnie do wykładania pieców przemysłowych. Wytrzymuje wpływ kwasów solnego i azotowego oraz stopionej sody kaustycznej; jest jednak atakowany przez kwas fluorowodorowy. Cyrkon stosowany jest jako składnik stopów i specjalnych stali, a jego różne związki—jako katalizatory, pigmenty, syntetyczne garbniki itd.

Lit jest coraz częściej stosowany przy syntezach organicznych, głównie do reakcji Grignarda. Dawniej sprawiał kłopoty przy dostarczaniu odbiorcom, gdyż powierzchnia tego metalu łatwo się utlenia. Teraz dostarczany jest lit jako drut lub wstążka, które pokrywamy smarami naftowymi, nie przepuszczającymi powietrza. Przed użyciem metalu—smary rozpuszczane są w benzynie.

Przemysłowo wyodrębniony jest aktyn, którego energia promieniowania jest około 150 razy intensywniejsza w porównaniu z radem. Aktyn stosowany jest do terapii chorób skóry, wrzodów powierzchniowych, a także do wyrobu świecących tarcz, wskazówek itp.

W zakresie ogólnej gospodarki cieplnej i energetycznej wybitne rezultaty osiągnięto w Związku Radzieckim. Konsekwentnie przeprowadzono tam instalowanie kotłowni na przegrzaną parę wysokiego ciśnienia, co daje około 15% oszczędności, w porównaniu z używaniem pary średniego ciśnienia (15—33 atm.). Szerokie stosowanie bezpłomiennego spalania gazu pod kotłami, a także w piecach przemysłowych, stanowi wielki postęp osiągnięty w ZSRR.

*) Patrz „Przemysł Chemiczny V. I. str. 6 (1949).

W zakresie materiałów konstrukcyjnych nie można zanotować sensacyjnych postępów. Aluminium (zupełnie czyste), już oddawna stosowane do wyrobu rur, zbiorników itd., stykających się z kwasem azotowym, okazało się szczególnie odpowiednim materiałem do budowy basenów, w których odbywają się procesy fermentacyjne (np. wytwarzanie streptomycyny lub chloromycetyny), gdyż aluminium nie wpływa ujemnie na rozwój mikroorganizmów. Stopy aluminiowe zastępują cynę w puszkach do konserw, a ponadto używane są do wytwarzania aparatury dla wielu procesów, np. fabrykacji akroleiny, wytwarzania, przechowywania i przewożenia wody utlenionej itd.

Wyroby z węgla są coraz częściej stosowane w postaci porowatej do sączenia i w postaci kształtek przepojonych właściwymi tworzywami sztucznymi — do aparatury, wytrzymałej na wpływ wszystkich kwasów mineralnych i ich mieszanin. Materiał węgla nieprzepuszczającego jest szczególnie odpowiedni do budowy pieców, w których odbywa się spalanie chloru w wodorze, a także do urządzeń absorbujących wytworzony kwas solny. Można z takiego węgla wytwarzać nawet pompy, ujęte w oprawę metalową.

Stosowane obecnie na wielką skalę emaliowanie wnętrza aparatury chemicznej posiada tę złą stronę, że po pewnym czasie emalia zaczyna pękać i odłupywać się. Powtórne emaliowanie nastręcza przeszkody, często nie do przezwyciężenia, gdy uszkodzenia emalii następują w większych aparatach trudnych do zdemonstrowania. Wielkim postępem technicznym byłoby natryskowe pokrywanie wnętrza aparatury *in situ* masami plastycznymi, odpornymi na wpływy chemiczne. Wydaje się, że niektóre związki fluoroetylenowe będzie można natryskiwać w postaci emulsoidów, suszyć i doprowadzać w niezbyt wysokich temperaturach do stopienia i polimeryzacji.

Z przeglądu literatury patentowej można wnioskować, że niektóre bardzo nowoczesne metody pracy zyskują znaczenie. Dotyczy to np. stosowania ultradźwięku do aglomeracji pyłów i mgieł. Metoda ma być szczególnie skuteczna, gdy średnica rozproszonych cząstek wynosi od 0,001 do 0,010 mm. Ostatnio coraz częściej stosuje się pneumatyczne przesyłanie mielonego węgla, stosowanego jako surowiec w fabrykach chemicznych. Przy odpowiednim

stopniu zmielenia transportowany węgiel zachowuje się jak płyn.

Niezadowolająca sytuacja światowa w zakresie żywności jest niewątpliwie powodem zwiększenia produkcji nawozów sztucznych, a także wysiłków zmierzających do wypuszczania na rynek nawozów nowego typu albo przynajmniej udoskonalenia istniejących sposobów fabrykacyjnych. Zagadnieniu nawozów sztucznych był niedawno poświęcony specjalny zeszyt „Przemysłu Chemicznego”; można więc w niniejszym zestawieniu ograniczyć się do zaznaczenia ogólnych tendencji, jakie się ujawniają w omawianej dziedzinie.

Coraz więcej używane są nawozy fosforowe, otrzymywane drogą termiczną, która z materiałów fosforonośnych usuwa fluor. Fabryki, stosujące metody termiczne, zmuszane są do stosowania urządzeń pochłaniających gazy fluorowe, szkodliwe dla ludzi i roślin. Czynnikiem absorpcji bywa woda lub kamień wapienny. Nawiasem można dodać, że kwas fluorowodorowy wytwarzany jest obecnie w znacznych ilościach, ponieważ stanowi punkt wyjścia dla produkcji szeregu cennych związków nieorganicznych jak np. fluorek boru i organicznych jak np. polimeryzowane fluorki węglowodorów, zwłaszcza olefinowych. Użycie superfosfatów amoniakalnych, stosowane coraz częściej, pozwala wprowadzać do gleby wydajne ilości względnie taniego azotu. Zaznacza się tendencja produkowania nawozów bardzo stężonych do 40—50% P_2O_5 , a nawet metafosforanu wapnia (61% P_2O_5), w celu oszczędzania kosztów transportu. Czysty fosforan dwuwapniowy produkowany jest jako pasza dla bydła. Jako mieszanki nawozowe należy uważać dwuamono fosforan (21% N i 57% P_2O_5) oraz monoamono fosforan (11% N i 48% P_2O_5). Stosowane są też nawozy otrzymywane przez działanie kwasu azotowego na fosforyty.

W Związku Radzieckim dokonano wielkich osiągnięć na polu przerobu apatytów nowoczesną metodą termiczną i elektrotermiczną. Oprócz nawozów produkowany jest z apatytów fosfor, kwas fosforowy, chlorki fosforu itd. (2)

Nie ustają usiłowania wytwarzania kwasu azotowego przez bezpośrednie spalanie azotu powietrza. Wprawdzie reklamowana w USA, w r. 1948, nowa metoda, stosująca krzyżujące się wyładowanie elektryczne, nie posunęła sprawy naprzód. Obecnie opisywane (3) są próbne instalacje, w których uprzednio podgrzane

powietrze spala się w wysokich temperaturach (rzekomo do 2.200°C), w piecach wyłożonych tlenkiem cyrkonu. Jeżeli gorące gazy są szybko usuwane i chłodzone, to wydajność reakcji przy jednorazowym przepuszczeniu powietrza ma wynieść około 3% objętości tlenków azotu.

W dziedzinie przemysłu organicznego zyskuje na znaczeniu zastosowanie produktów krakowania ropy naftowej jako surowców chemicznych. Oprócz Związku Radzieckiego i Stanów Zjednoczonych A.P., które już na wielką skalę czerpią surowce z ropy, w ostatnim roku rozpoczęto przetwarzanie oleju naftowego na chemikalia w Wielkiej Brytanii i Kanadzie. Pyrogenetyczna frakcja propylenowa przerabiana jest na alkohol izopropylowy, z którego otrzymuje się aceton, a z niego—keton metyloizobutyloowy. Z tej samej frakcji otrzymuje się eter izopropylowy, alkohol dwuacetonowy itd. Z frakcji butylenowej otrzymuje się drugorzędowy alkohol butylowy i keton metylo-*n*-etyloowy. Wszystkie te związki służą jako rozpuszczalniki oraz surowce do wytwarzania preparatów organicznych.

Największą doniosłość posiada aceton używany w ogromnych ilościach jako rozpuszczalnik i środek ekstrakcji, do wyrobu chloroformu, syntetycznych pachnideł i mas plastycznych. Keton metyloetyloowy ma podobne zastosowanie, jest jednak mniej lotny, a więc łatwiejszy w użyciu. Alkohol dwuacetonowy znajduje najszybsze zastosowanie, jako płyn do hamulców hydraulicznych: miesza się z olejem rycynusowym we wszelkich temperaturach, ma niski punkt zamarzania, nie działa korodująco na metale i gumę.

Na wielką skalę wytwarzana jest syntetyczna gliceryna (z propylenu), która głównie służy do zwilżania tytoniu, a następnie do wyrobu mas plastycznych, nitrogliceryny itd. W alkidowych masach plastycznych gliceryna bywa zastępowana przez masowo obecnie produkowany pentaerytryt (z aldehydu octowego i aldehydu mrówkowego), stosowany również do lakierów.

Poważne znaczenie jako surowiec osiągnęła akroleina, dawniej wytwarzana przez termiczne krakowanie eteru dwualyloвого, a teraz przez bezpośrednie utlenianie propylenu w obecności tlenku miedzi jako kontaktu.

Gaz ziemny w coraz większym stopniu jest wykorzystywany jako surowiec chemiczny, a

nie jako paliwo. Z gazu zostają dokładnie usunięte płynne węglowodory. Następnie gaz utlenia się, przyczym postępowaniem jest stosowanie nie powietrza, lecz określonej ilości tlenu. W zależności od użytego kontaktu i warunków reakcji, otrzymuje się różny skład mieszanki: metanolu, aldehydu mrówkowego i aldehydu octowego, które następnie zostają rozfrakcjonowane.

Jak wiadomo — metan, główny składnik gazów naftowych, nitruje się bez trudności w fazie gazowej. Otrzymywany nitrometan miał dość szczerpie zastosowanie jako rozpuszczalnik lub jako surowiec do wytwarzania tri - hydroksy - metylo - nitrometanu. Obecnie nitrometan zaczyna się używać jako paliwo w silnikach odrzutowych. W obecności odpowiednich katalizatorów i w temperaturze 260°C nitrometan rozkłada się wybuchowo na azot, wodór, tlenek i dwutlenek węgla oraz parę wodną.

Stanom Zjednoczonym A.P. grozi w niedalekiej przyszłości wyczerpanie zasobów ropy naftowej, a więc deficyt benzyny. W obliczu takiego niebezpieczeństwa czynione są w tym kraju stopniowe przygotowania do produkcji benzyny syntetycznej. W niewielkich rozmiarach benzyna jest już wytwarzana metodą „Hydrocol”. Gazy ziemne są spalane w czystym tlenie, w określonych warunkach, dając CO i H₂. Mieszanka gazów poddawana jest w reaktorze działaniu temperatury 290—370°C, pod ciśnieniem 15—35 atm., w obecności kontaktów, zawierających związki żelaza. Wcześniej lub później USA będą musiały wstąpić na drogę wytwarzania paliw syntetycznych z węgla; prawdopodobnie zastosowana będzie nie metoda Bergiusa, lecz zmodyfikowana i udoskonalona metoda Fischera-Tropscha, zapewne z użyciem tlenu zamiast powietrza. Kontakty, stosowane w tej ostatniej metodzie, były przedmiotem rozległych badań. Z istniejących publikacji niełatwo jest wywnioskować, czy lepszą wydajność otrzymuje się przy stosowaniu zespołów kontaktów, zawierających mieszanke żelaza, miedzi i wapna, czy też zespołu: kobalt, tor, magnez. Skład kontaktów jest zwykle trzymany w tajemnicy.

W związku z uwodornieniem tlenku węgla należy wspomnieć, że w dziedzinie utwardzania tłuszczów dokonany został pewien postęp: uwodornianie kwasów tłuszczowych, a nie samych tłuszczów, daje lepszą wydajność, zwłaszcza gdy chodzi o otrzymywanie surowców techni-

cznych przerabianych na mydło. Można dodać, że mydło zarówno w domowym jak przemysłowym użyciu w coraz większej mierze spotyka się z konkurencją syntetycznych środków piorących.

Stosowanie acetyleny jako surowca chemicznego wzrasta nieprzerwanie od czasu, kiedy nauczono się przeprowadzać z tym gazem reakcje pod ciśnieniem, bez niebezpieczeństwa wybuchu.

Technologia acetyleny rozrasta się niezmierzenie szybko. Największe ilości acetyleny są zużywane do wyrobu butadienu, (a więc kauczuku sztucznego) i do wytwarzania związków winylowych, (a więc głównie: chlorku i octanu winylu, kwasu akrylowego i eterów alkilowinylowych).

Należy podkreślić wielkie osiągnięcia Związku Radzieckiego w zakresie chemicznego przerobu drewna i produktów z drewnem związanych. Żywicowanie drzew przeprowadzane jest w ZSRR na ogromną skalę, a żywica przerabiana jest nie tylko na kalafonię i terpentynę, ale i na szereg wyodrębnionych terpenów, które mają poważne zastosowanie przemysłowe. Bardzo interesujące produkty otrzymano przez działanie bezwodnikami nienasyconych kwasów dwukarbonowych (np. kwasu maleinowego na kwas abietynowy i w. in. (4)

W dziedzinie zcukrzenia drewna, oraz przerobu cukrów w ten sposób otrzymanych na alkohol etylowy, Związek Radziecki zajmuje przodującą pozycję w świecie. (5) W licznych zakładach przemysłowych wyrabiana jest glukoza, ksyloza, wg metod opracowanych w Radzieckich instytutach naukowych.

W krajach, które obfitują w odpadki zawierające pentozany wyrabiany jest w wielkich ilościach furfurol, który w ostatnich latach osiągnął specjalną doniosłość. W ZSRR poddaje się hydrolizie w słabo kwaśnym środowisku łuskę nasion słonecznika (metoda prof. Poraj-Koszyca). W Kanadzie i w USA przerabia się analogicznymi metodami plewy owsiane i koczany kukurydzy. Furfurol zastępuje formalinę w masach plastycznych, służy do wyrobu nitylu adypinowego (przerabianego na sztuczne włókna), alkoholu furfurylowego, metylo-furanu, pyrolu, pyrolidyny i bardzo długiego szeregu innych związków, stosowanych jako surowce syntezy organicznej. Najważniejsze jednak zastosowanie znalazł furfurol jako selektywny rozpuszczalnik, głównie

w dwu kierunkach: rozdzielania produktów krakowania ropy naftowej i rozdzielania schnących i nieschnących składników olejów roślinnych (zwłaszcza oleju bawełnianego).

Interesujący jest fakt rozwijania się fermentacyjnych metod produkcji chemicznej, które współzawodniczą z metodami syntetycznymi. Niezależnie od alkoholu wytwarzanego z zcukrzonego drewna, coraz większe ilości alkoholu produkowane są z siarczanowych ścieków celulozowych. Przemysłowa metoda przeprowadzania skrobi w maltozę, przy pomocy enzymów amylazowych, została ostatnio udoskonalona. Aceton i alkohol butylowy pochodzenia fermentacyjnego, były dawniej wytwarzane głównie z melasy; teraz są produkowane z zcukrzonego drewna. Natomiast 2,3 glikol butylenowy, produkowany w czasie wojny metodą fermentacyjną, dla przerobu na butadien, ma obecnie mniejsze zastosowanie niż alkohol butylowy. Fermentacyjny kwas cytrynowy nadal wytwarzany jest w płaskich panewkach; wysilki w kierunku prowadzenia fermentacji „głębinowej“ nie zostały uwiecznione powodzeniem. Fermentację oczyszczonych i odpowiednio przygotowanych ścieków celulozowych można prowadzić nie tylko w kierunku otrzymywania alkoholu etylowego, z powodzeniem można produkować tą metodą również kwas mlekowy. Sposobem fermentacyjnym produkowane są obecnie liczne mniej używane kwasy, np. kwas itakonowy.

Coraz poważniejsze znaczenie posiada mikrobiologiczna produkcja związków witaminowych, jak riboflawiny, ergosterolu i tzw. witaminy B₁₂, która jest środkiem zwalczania złośliwej anemii. Witamina B₁₂ jest interesująca, jako pierwszy odkryty biologicznie związek, zawierający kobalt.

Wielkie powodzenie peniciliny i streptomycyny wywołało pęd w kierunku badania terapeutycznych zdolności wszelkich istniejących w naturze pleśni (jest ich bodaj około 60.000 odmian). Do końca 1947 r. opisano około 150 antybiotyków, z których zapewne tylko drobna część wejdzie do arsenału leków. Wśród nich należy wymienić chloromycetynę, stosowaną przeciwko różnym odmianom tyfusu i febry tyfoidalnej. Wytwarzana przez mikroorganizmy, zawiera chloromycetyna również grupy nitrowe dwuchlorooctowe. Interesujący jest fakt, że chloromycetyna produkowana jest również w drodze syntezy chemicznej. Należy tu wy-

mieniać także: aureomycynę, skuteczną w przypadkach zwalczania zarazków koklusz, tyfusu, powracającej febry; bacitracynę —bardzo skuteczną w wielu cierpieniach nie pozabawioną jednak toksyczności i stosowaną z tego powodu w ograniczonej mierze; nisyne, neomycynę, polimiksynę. Istnieją pewne nadzieje, że ostateczne pokonanie choroby raka dokonane będzie przez antybiotyki. Już obecnie niektóre preparaty „pleśniowe“ łagodzą i uśmierzają cierpienia, powodowane rozrostem komórek rakowatych. (6).

Równolegle z witaminami i antybiotykami rozwija się przemysłowa produkcja syntetycznych hormonów. Np. z cholesterolu wytwarzane są: testosteron, metylo-testosteron, etisteron, progesteron, dezoksy-kortiko-steron.

Nadzwyczajny rozwój produkcji tworzyw sztucznych wyprzedza wszystkie inne działy przemysłu chemicznego. Powstają wciąż nowe odmiany tworzyw, które jednocześnie znajdują nowe zastosowanie. Charakterystyczny w obecnym okresie brak metali na rynku światowym, niemożność pełnego pokrycia rosnących zapotrzebowań, stwarza warunki zwiększonego stosowania mas plastycznych, które posiadają zalety nierdzewienia, odporność na wpływy chemiczne itd. Jako przykład takich materiałów, odpornych mechanicznie, stosowanych na większą skalę, mogą służyć żywice typu metylo-metakrylowego, odlewane w płytach, które dają się łatwo spawać autogenicznie i służą do konstruowania zbiorników, komór reakcyjnych itp. Obok wyrobów z popularnego już polietyleny weszły w użycie masy z poli-monochloro-tri-fluoro-etyleny, odporne na kwas azotowy, na dwutlenek wodoru i na liczne inne nieorganiczne związki. Kopolimery styrenu i butadienu zastępują twardą gumę. Lakiery furanowe z częściowo spolimeryzowanego alkoholu furfurylowego służą do skutecznego pokrywania stalowych konstrukcji w celu ochrony od korozji wywołanej przez kwasy i alkalia. Do wykładania wież i kolumn, do wyrobu rur, uszczelnień, pakunków itp., zaczęto stosować politetrafluoroetylen, bardzo odporny na wpływy mechaniczne i chemiczne.

Wszechstronny rozrost produkcji tworzyw sztucznych wywołał potrzebę wytwarzania znacznych ilości środków plastyfikacyjnych. Obok klasycznych, wciąż jeszcze szeroko stosowanych środków, jakimi są trójkrezylofosfora-

ny i dwubutyloftalany, używane są obecnie liczne nowe plastyfikatory częstokroć dość skomplikowanej budowy. Dla przykładu wymienić można: tri-2-etylo-heksylo-fosforan, di-2-etylo-heksylo-ftalan, di-n-oktylo-ftalan. Odrębna grupa plastyfikatorów otrzymywana jest z tzw. alkoholów „oxo“ (alkohole produkowane metodą Oxo: olefiny, pod działaniem wodoru, tlenku węgla i silnego ciśnienia w obecności kontaktu kobaltowego dają wyższe aldehydy, które zostają następnie uwodornione do alkoholów). Te alkohole z bezwodnikiem kwasu ftalowego lub z oksychlorkiem fosforu dają cenne plastyfikatory.

Można stwierdzić zmniejszenie się używania nitrocelulozy na korzyść octanów i propionianów celulozy do wyrobu lakierów i mas plastycznych.

Postępy w dziedzinie produkcji różnych odmian sztucznego kauczuku były tak gruntownie referowane w ostatnich czasach, że można ten temat pominąć. Należy jedynie zasygnalizować osiągnięcie na tym polu w ZSRR przez zastosowanie przy wulkanizacji kauczuku zamiast pary wodnej — pary wysoko wrzących płynów, co pozwala znacznie zintensyfikować proces wulkanizacji i tym samym zwiększyć tempo produkcji.

Wielkie znaczenie, zarówno techniczne jak gospodarcze, posiada szybki i wielostronny rozwój produkcji włókien syntetycznych (7). Nylon stał się już pojęciem rodzajowym, gdyż pod nazwą nylonu rzucane są na rynek wciąż nowe odmiany odpornej przędzy, będące coraz częściej kopolimerami różnych związków. Powodzeniem cieszą się włókna poliakrylonitrylowe. Polimer rozpuszcza się w dwumetylowym amidzie kwasu siarkowego, daje się snuć na mokro, z koagulacją w kąpeli gorącej gliceryny. Włókna pod względem odporności zbliżone są do nylonu, mogą jednak lepiej od niego zastępować wełnę.

Kopolimer akrylonitrylu i chlorku winylowego produkowany jest na większą skalę w USA, w postaci ciętych włókien, dość grubych i odpornych. Przędza z tych włókien służy do wyrobu ubrań roboczych, swetrów, męskiej bielizny trykotażowej. Włókna winylowe mają ograniczony zasięg zastosowania, wskutek niskiego topnienia. Natomiast różne rodzaje kopolimerów winylidenowych są równie odporne na wpływy chemiczne, a jednocześnie znacznie wytrzymalsze na wyższe temperatury; znajdują

zastosowanie nie tylko do wyrobu płócien filtracyjnych, ale i do wielu innych celów.

Poliuretany, otrzymywane przez działanie związków izocyjanianowych na wyższe glikole, snute są w stopionym stanie podobnie jak nylon. Włókna poliuretanowe posiadają znaczną odporność na rozerwanie, ale ich szorstkość sprawia, że głównie służą jako materiał zastępujący szczecinę.

W Anglii powodzeniem cieszą się włókna terylenu, będącego estrem kwasu tereftalowego i glikolu. Terylen otrzymuje się przez ogrzewanie estru dwumetylo-paraftalowego z nadmiarem glikolu etylenowego, w obecności środków katalizujących (np. związków oksy-metylo-magnezowych), w atmosferze azotu, początkowo pod zwykłym, a później pod zmniejszonym ciśnieniem. Następuje zamiana grup estryfikacyjnych, a bardziej lotny alkohol metylowy ułatwia się wraz z nadmiarem glikolu. Snucie odbywa

się w stanie stopionym. Pod względem odporności włókna podobne są do nylonu, są jednak bardziej giętkie, co ułatwia czynności tkackie i dziewiarskie.

Włókna polietylenowe i polistyrenowe, snute w stopionym stanie, służą głównie jako materiał do wyściełania i zastępują szczecinę.

Summary

Recent achievements of the World Chemical Industry are briefly discussed including technical and economic results.

Literatura:

1. Wiestnik Akad. Nauk SSSR, 1949, 10, str. 33.
2. Usp'echi Chimii, XVI, 3, str. 273 (1947).
3. Ind. Eng. Chem., 1949, zeszyt 10.
4. Uspiechi Chimii, loc. cit.
5. W. A. Smirnow „Technologia Gidroliznowo Proizwodstva“, Piszczepromizdatiel, 1948 r.
6. Chem. Eng. 1949, X.
3. J. S. D. C. 65, str. 469 (1949).

Pasywność metali w teorii i praktyce

M. Śmiałowski

Miarą potencjalnej dążności metalu do przechodzenia ze stanu elementarnego w stan chemicznie związany jest wartość przejawu energii swobodnej, który towarzyszy reakcji utleniania. Dla ogromnej większości metali przejaw ten posiada w normalnych warunkach znak ujemny, co oznacza, że w czasie reakcji utleniania układ wydziela pewną ilość energii swobodnej na zewnątrz, oraz że reakcja utleniania odnośnego metalu posiada tendencję samorzutnego przebiegu.

Pomimo znacznej dążności do wchodzenia w związki chemiczne z innymi pierwiastkami, reaktywne metale, takie jak np. glin, chrom, nikiel, kobalt, żelazo i in., zachowują dużą odporność wobec niektórych czynników chemicznych. Zjawisko to nazywamy *pas y w n o ścią* (definicja I). Inna definicja (II) określa jako *pas y w n y* taki stan metalu, w którym metal wykazuje wyższy dodatni potencjał elektrochemiczny, niż by to wynikało z jego normalnego położenia w szeregu napięciowym. Tak np. normalny potencjał chromu względem wodoru wynosi $-0,56$ wolta, co stanowi wartość pośrednią między potencjałami żelaza i cynku, natomiast w roztworach utleniających Cr przybiera wysoką dodatnią wartość potencjału, cechującą tzw. metale szlachetne. Nie wszystkie metale,

zdolne do pasywności w sensie definicji I, wykazują tego rodzaju zmiany potencjału, toteż definicja I jest bardziej ogólna, aniżeli definicja II.

Pasywność jest wynikiem działania pewnych oporów, które przeszkadzają przechodzeniu metalu ze stanu elementarnego w stan chemicznie związany. Opory te działają na granicy faz pomiędzy metalem i elektrolitem. Wielkość ich zależy od szybkości, z jaką usiłujemy przeprowadzić metal w stan jonowy, toteż pasywność należy ujmować z *k i n e t y c z n e g o* punktu widzenia, podczas gdy elektrochemiczny potencjał równowagi i energia swobodna są to pojęcia *s t a t y c z n e*.

Zjawiska pasywności bywają ogromnie różnorodne co do swego charakteru i sposobów występowania. Wykorzystywaliśmy je od dawna w technice, stosując np. zbiorniki aluminiowe dla dymiącego kwasu azotowego, naczynia stalowe dla suchego chloru, stale chromowo-niklowe dla kwasu siarkowego itp., lecz dotychczas nie wiele właściwie wiedzieliśmy o ich istocie, a w wyborze materiałów dla poszczególnych celów kierowaliśmy się niemal wyłącznie doświadczeniem. Dopiero osiągnięcia naukowe ostatnich

lat rzuciły nowe i ciekawe światło na całokształt zagadnień pasywności. Nasuwa się przypuszczenie, że bliskim jest może dzień, kiedy empiria w dziedzinie nauki o korozji i zabezpieczaniu metali ustąpi na rzecz szerokiego stosowania przewidywań teoretycznych.

Niektóre objawy pasywności metali

Pierwsze spostrzeżenia na temat występowania metali w stanie pasywnym zostały dokonane z końcem 18 wieku przez Wenzela (1782) oraz Keira (1790); badacze ci opisali zagadkowe zachowanie się żelaza, które ulega szybkiemu rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie azotowym, natomiast prawie całkowicie opiera się działaniu stężonego HNO_3 . Zjawisko to było następnie przedmiotem słynnej dyskusji między Faradayem i Schönbeinem (1836). Faraday przyjął powstawanie warstwy ochronnej na powierzchni żelaza, podczas gdy Schönbein sądził, że przyczyną odporności Fe w stężonym kwasie azotowym jest zdolność występowania żelaza w 2 postaciach alotropowych (analogia do białego i czerwonego fosforu).

Herschel (1833) i Schönbein (1836) stwierdzili szereg anomalii w zachowaniu się żelaza wobec HNO_3 , których nie umieli wytłumaczyć. Okazało się, że zetknięcie żelaza z platyną sprzyja przybraniu stanu pasywnego, natomiast zetknięcie z cynkiem pod powierzchnią roztworu nadaje spasywowanemu żelazu stan aktywny. Żelazo pasywne w kontakcie z żelazem aktywnym niekiedy traci pasywność, w innych wypadkach zaś nie tylko ją zachowuje, lecz ponadto pociąga za sobą pasywację pozostałego Fe. Andrews (1837) i Martens (1840) wyjaśnili te zjawiska wpływem gęstości prądu elektrycznego na anodzie; jak już mianowicie zauważyli Hisinger i Berzelius (1807), anodowa polaryza-

cja żelaza nadaje mu stan pasywny, a polaryzacja katodowa wywołuje aktywność Fe.

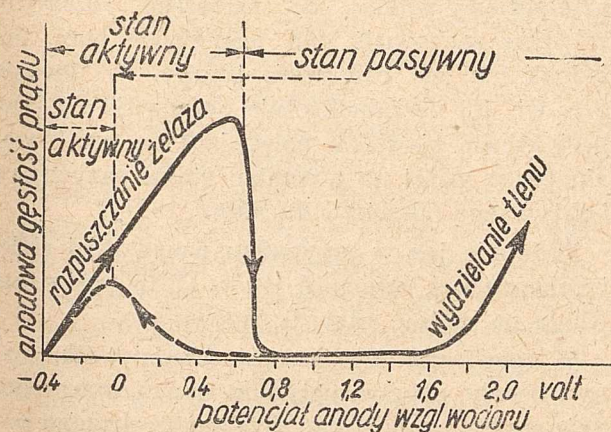
Rys. 1 przedstawia zależność anodowej gęstości prądu od potencjału nałożonego na elektrodę żelazną w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego. Przy stopniowym podwyższaniu potencjału gęstość prądu wzrasta do maksymalnej wartości, występującej około $E_h + 0,5$ wolta. Potencjał ten jest w danych warunkach potencjałem pasywacji żelaza. Natężenie prądu spada następnie prawie do zera i nie powiększa się już przez czas dłuższy mimo dalszego podwyższania napięcia. O ile w początkowym stadium Fe z anody ulegało rozpuszczaniu, tworząc jon Fe^{2+} , o tyle obecnie w elektrolizowanym układzie nie zachodzą w przybliżeniu żadne zjawiska fizykochemiczne, poza zjawiskami dyfuzyjnymi; układ przepuszcza tylko „prąd szczątkowy“ o minimalnej gęstości. Skoro jednak potencjał anody osiągnie wartość odpowiadającą potencjałowi wydzielania tlenu, wówczas natężenie prądu zaczyna ponownie wzrastać. Żelazo pełni teraz funkcje nierozpuszczalnej anody, tzn. zachowuje się podobnie jak platyna lub inny metal „szlachetny“.

Maksymalna, czyli graniczna gęstość prądu, jaka towarzyszy potencjałowi pasywacji Fe, zależy od rodzaju i składu roztworu, w szczególności zaś od stężenia jonów wodorowych oraz od obecności czynników utleniających. W roztworach zasadowych gęstość graniczna posiada znacznie mniejsze wartości, niż w roztworach kwaśnych, substancje utleniające zaś jeszcze bardziej ją obniżają (tabl. I). Pasywującymi składnikami roztworów są jony SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, OH^- i inne, zaś składnikami depasywującym — jony H^+ oraz Cl^- . Wzrost temperatury sprzyja aktywacji żelaza.

TABLICA I

Graniczna gęstość prądu, wywołująca anodową pasywność żelaza w różnych roztworach (według Schocha i Bandolpha, 1910)

Skład i stężenie roztworu	Graniczna gęstość prądu (wartości przybliżone) m. amp/cm ²
$1\text{nK}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{nH}_2\text{SO}_4$	350
$1\text{nK}_2\text{SO}_4$	300
$1\text{nK}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{nKOH}$	250
$1\text{nK}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{nKOH}$	10
$0,1\text{nKOH}$	b. niska
$0,1\text{nHNO}_3$	ok. 50
$0,03\text{nK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	b. niska



Rys. 1

Zależność anodowej gęstości prądu od potencjału anody żelaznej w 1/10 n H_2SO_4 .

Przy obniżaniu potencjału nałożonego na spasywowaną anodę żelazną, obserwujemy znaczną „histerezę” przebiegu krzywej zależności gęstości prądu od napięcia (rys. 1, krzywa kreskowana). Potencjał aktywacji i graniczna, aktywująca gęstość prądu są o wiele mniejsze od potencjału pasywacji i od pasywującej gęstości granicznej.

Nikiel oraz kobalt zachowują się podobnie jak Fe, przy czym skłonność Ni do występowania w stanie pasywnym jest szczególnie wysoka.

Chrom na anodzie ulega również pasywacji, przebieg zjawisk jest jednak nieco inny: najpierw następuje przechodzenie do roztworu jonu Cr^{3+} , skoro potencjał osiągnie $+1,1\text{ V}$, chrom zaczyna przechodzić do roztworu jako sześciowartościowy, tworząc anion CrO_4^{2-} . Gazy tlen przy tym się nie wydziela.

Podobnie jak obserwowaliśmy to dla żelaza, chrom łatwiej pasywuje się w roztworze zasadowym, aniżeli w kwaśnym. Przeciwnie zachowują się molibden oraz wolfram, których zdolność do występowania w stanie pasywnym jest większa w roztworach kwaśnych, niż w roztworach zasadowych.

Zupełnie odmienny charakter — w porównaniu z niklem, kobaltem, żelazem i chromem — posiada pasywność glinu. Metal ten w większości roztworów wykazuje działanie prostownicze: uczyniony anodą, przepuszcza początkowo prąd elektryczny, następnie jednak prawie całkowicie go blokuje na skutek utworzenia się na powierzchni anody cienkiej warstwy izolacyjnej, czyli zaporowej, złożonej głównie z Al_2O_3 . Na tym zjawisku polega użycie prostowników i kondensatorów elektrolitycznych. Dopiero przy znacznie wyższym napięciu na anodzie od potencjału pasywacji Al, zaczyna się przepływ prądu, któremu towarzyszy świecenie, wywołane przebijaniem warstwy zaporowej.

Istnienie warstwy tlenku na Al, podobnie jak PbSO_4 na ołowiu w roztworach kwasu siarkowego lub tp. daje się wyraźnie stwierdzać za pomocą metod fizycznych i chemicznych. Na spasywowanych natomiast metalach takich jak Ni, Fe lub Cr przez długi czas żadnych warstewek wykryć nie zdołano, przeto niektórzy autorzy (np. Foerster, 1916) odróżniali dawniej pasywność mechaniczną od pasywności chemicznej. Rozgraniczenie to okazało się zupełnie nieistotne, gdyż Evans (1927), Freundlich (1927) i Tronstad (1929) udowodnili w sposób bezsporny obecność warstewek także i na tych meta-

lach, na których dawniej poszukiwano ich daremnie. Mówiąc dzisiaj o pasywności chemicznej (czyli „korozyjnej”) mamy na myśli odporność metali w normalnych warunkach oddziaływania czynników chemicznych; przeciwstawiamy ją wyżej opisanej pasywności elektrochemicznej, jaka występuje przy anodowym polaryzowaniu metali (zwłaszcza niklu, kobaltu, żelaza i chromu).

Żelazo ulega pasywacji chemicznej pod wpływem stężonych roztworów kwasu azotowego. Jeśli mianowicie zanurzymy kawałek Fe do HNO_3 o ciężarze właściwym ponad 1,3, wówczas po krótkotrwałej, burzliwej reakcji ustaje dalsze rozpuszczanie się żelaza.

Według Ordwaya (1865) kwas azotowy o c. wł. 1,38 wywołuje pasywność żelaza w temperaturze do 31°C , natomiast, aby spasywować Fe w wyższych temperaturach, potrzebny jest kwas bardziej stężony. W temperaturze pokojowej żelazo może osiągnąć stan pasywny pod działaniem kwasu o c. wł. 1,25 (Heathcote, 1901). Według Mendelejewa (1870) zdolność pasywowania HNO_3 wzmacnia się w obecności substancji redukujących, np. alkoholu. Zdaniem tego autora: „pasywność żelaza zależy od wytworzenia na jego powierzchni warstwy tlenkowej, powstającej pod działaniem związków azotu o niższym stopniu utlenienia”.

Spasywowane żelazo nie wydziela miedzi z roztworu CuSO_4 , ani srebra z roztworu AgNO_3 , zachowuje się więc jak metal „szlachetny”. W razie lokalnego zarysowania powierzchni, poddania próbki wstrząsom mechanicznym, zetknięcia jej z zanurzonym w tym samym roztworze kawałkiem cynku lub tp., stan pasywny żelaza zostaje natychmiast zniszczony. Jeśli po spasywowaniu Fe w stężonym kwasie azotowym przeniesiemy próbkę do słabszego roztworu, wówczas zachowuje ona pasywność, stan ten jednak nie jest całkowicie trwały. W kwasie o c. wł. 1,3 niejednokrotnie obserwuje się tzw. periodyczne zjawiska, polegające na przybieraniu przez metal na przemian stanu pasywnego i aktywnego (Bennet i Burnham, 1917).

Podobnie jak w przypadku pasywności elektrochemicznej, obecność jonów Cl^- w roztworze działa na metale silnie depasywująco.

W sposób na ogół znacznie bardziej skuteczny i trwały, niż pod wpływem kwasu azotowego, daje się Fe spasywować działaniem suchego powietrza (Evans, 1923). Stal o wygładzonej powierzchni, poddana długotrwałemu oddziaływa-

niu atmosfery wolnej od wilgoci i pyłu, przybiera niekiedy tak znaczną odporność, że następnie nie rdzewieje już nawet pod wpływem powietrza przemysłowego lub wody morskiej. Niestety, trwałych i całkowicie pewnych sposobów zabezpieczania zwykłej stali przed korozją na tym fakcie opierać nie można.

Evans przypuszcza, że warstwa ochronna, jaka tworzy się na żelazie pod wpływem powietrza, jest wprawdzie cieńsza, lecz bardziej zwarta, niż warstwa powstająca w HNO_3 . Poddawszy jednostronnie powierzchniowo spasywowaną blaskę żelazną ostrożnemu rozpuszczaniu w odpowiednich odczynnikach, nie działających na tlenki żelaza, *Evans* przeprowadził do roztworu całe Fe i wyodrębnił samą warstwę pasywną, która przedstawiała się w postaci cienkiej, przezroczystej i prawie bezbarwnej błonki.

Zastrzeżenia przeciwko teorii warstw ochronnych

Jak już wspomniano wyżej, *Faraday* był twórcą najstarszej teorii pasywności żelaza, przypisującej to zjawisko „powierzchniowemu utlenieniu metalu”. Przeciwno tej teorii wysunięto z biegiem czasu cały szereg zastrzeżeń, opartych głównie na następujących dwóch przesłankach:

- a) obecności jakiegokolwiek warstwy na powierzchni spasywowanego Fe nie można było w żaden sposób stwierdzić;
- b) nie są znane tlenki żelaza, które by były nierozpuszczalne w stężonym kwasie azotowym.

Zastrzeżenie a) odpadło z chwilą, kiedy *Freundlich* i jego współpracownicy oraz *Tronstad* stwierdzili wyraźną różnicę zdolności odbijania spolaryzowanego światła od aktywnej i pasywnej powierzchni metalu, a zwłaszcza kiedy *Evansowi* udało się wyodrębnić samą warstwę pasywną. Jeśli zaś chodzi o zastrzeżenie b), to fakty wielokrotnie nas przekonywują, że w cienkich, monomolekularnych, czyli — jak mówi *Evans* — „dwuwymiarowych” warstwach, substancje wykazują zupełnie inne właściwości, niż w warstwach polimolekularnych. Tak np. tlen zaadsorbowany na powierzchni wolframu nie ulega redukcji wodorem nawet w temperaturze 1200°C , podczas gdy tlenek wolframu redukuje się już w 500° (*Langmuir*, 1916).

Teoria warstw tlenkowych lub — używając bardziej ostrożnego określenia *Faradaya* — teoria „utlenionej powierzchni”, uzyskała więc

w trzecim dziesiątku obecnego stulecia silne podstawy doświadczalne. Dwie ważne okoliczności jednak pozostały jeszcze nie rozwiązane:

- 1) Jaki jest skład chemiczny i budowa fizyczna warstewek?
- 2) Dlaczego tak różnorodne i nieoczekiwane bywają ich właściwości, dlaczego w ogóle tworzą się one lub zanikają wbrew utartym prawom — o ile tak można się wyrazić — „trójwymiarowej” fizykochemii?

Evans, w książce „Korozja, pasywność i zabezpieczanie metali”, wydanej w 1937 r., wypowiada się na temat istoty warstewki w sposób niezmiernie ostrożny:

„Większość przypadków pasywności, z jakimi autor osobiście jest zaznajomiony, wydaje się pozostawać w bezpośrednim lub pośrednim związku z ochronną warstwą o charakterze nie zawsze tlenkowym. Nie jest wykluczone, że jakieś wewnętrzne zmiany w metalu mogą powodować zanikanie jego normalnej aktywności chemicznej, lecz nie wydaje się, aby istniały niewątpliwie stwierdzone przykłady pasywności wywołanej tego rodzaju zmianami”.

Gdzie można byłoby szukać genezy tych hipotetycznych zmian, o jakich *Evans* wypowiada się tak oględnie, a nawet z pewnym przekąsem? Oczywiście tam, gdzie szukamy dziś przyczyn wszystkich właściwości chemicznych: w strukturze zewnętrznych warstw elektronowych atomu.

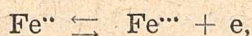
Elektronowa teoria pasywności

Od *Schönbeina* począwszy, wielu autorów usiłowało doszukiwać się przyczyn pasywnego stanu żelaza i innych metali w jakiejś wewnętrznej ich modyfikacji, zachodzącej pod wpływem anodowego spolaryzowania, oddziaływania czynników utleniających lub tp. Przytaczanie wszystkich przestarzałych hipotez, jakie w pokażnej liczbie ukazały się na łamach pism fachowych całego świata, minęłoby się z celem, nie od rzeczy jednak będzie wspomnieć o kilku ciekawszych poglądach.

Trzeba przede wszystkim postawić pytanie, które, mimo swego pozornie akademickiego charakteru, ma dla omawianej sprawy zasadnicze znaczenie: czy normalnym stanem metali takich jak żelazo, kobalt lub nikiel jest stan aktywny, czy też stan pasywny? Pierwiastki te występują w „przejściowej” grupie układu periodycznego, która obejmuje również platynow-

ce. Sam ten fakt rzuca pewne światło na ich przyrodzone właściwości chemiczne; czy można go jednak uznać za wystarczający dowód na to, że nikiel, żelazo i kobalt są w istocie metalami „szlachetnymi“, które tylko na skutek jakiejś „katalizy“ tracą czasami swoją odporność chemiczną? Twierdzenie takie byłoby niewątpliwie zbyt ryzykowne, ale nie sposób znowu stanowczo upierać się przy tym, aby stan aktywny był napewno stanem przyrodzonym, a stan pasywny pojawiał się jedynie pod wpływem specyficznych czynników zewnętrznych.

Jeśli chodzi o żelazo, *Finkelstein* (1901), *Müller* (1905) i inni usiłowali sprawę rozstrzygnąć przyjmując, że dwuwartościowe Fe jest formą aktywną, trójwartościowe zaś — pasywną. Można więc, ich zdaniem, mówić o równowadze:



ustalającej się zależnie od warunków zewnętrznych.

Jeśli np. tlen zostaje zaadsorbowany na powierzchni żelaza, wówczas każdy jego atom odbiera po jednym elektronie z 2 powierzchniowych atomów Fe i nadaje im stan pasywny, a sam przechodzi w ujemnie naładowany jon O^{2-} . Jeśli, odwrotnie, żelazo adsorbuje atomy wodoru, wówczas pierwiastek ten oddaje spasywowanym atomom Fe swoje elektrony i przechodzi w dodatnio naładowany proton H^+ ; żelazo ulega aktywacji.

Mimo pewnych pozorów logiczności, powyższa hipoteza nie może być przyjęta z przyczyn, o jakich częściowo jeszcze będzie mowa.

Russel (1925) przypuszcza, że metale, takie jak chrom, mangan, żelazo, kobalt i nikiel, które posiadają po 4 warstwy elektronowe w atomach, wykazują stan aktywny, gdy zewnętrzna warstwa obsadzona jest 2 elektronami, zaś pasywny, o ile na zewnętrznej warstwie występuje tylko 1 elektron. Przykładowo:

Warstwy:	K	L	M	N
Fe aktywne	2	8	14	2 elektronów
Fe pasywne	2	8	15	1 „

Russel niestety nie tłumaczy mechanizmu przemieszczania się elektronów z jednego poziomu na inny i zadowalająco nie wyjaśnia przyczyn chemicznej odporności atomu, posiadającego taką konfigurację elektronów, jaką ma rzekomo wykazywać żelazo pasywne.

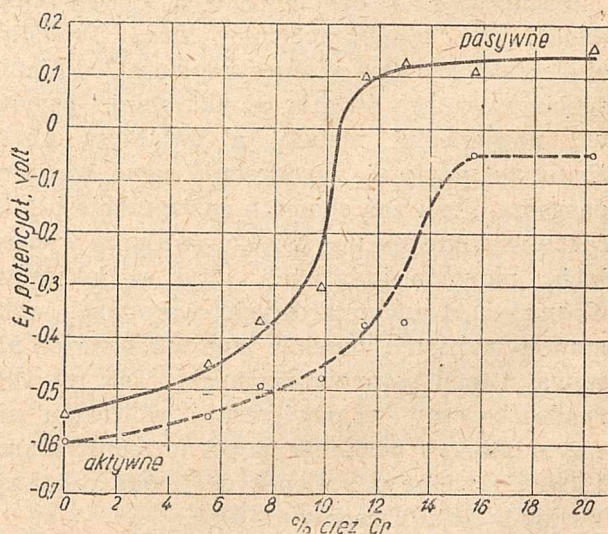
Nieco więcej cech prawdopodobieństwa posiada hipoteza *Sborgi* (1925). Autor ten sądzi, że metale skłonne do przybierania stanu pasywnego

mogą przemieszczać zewnętrzne elektrony walencyjne na poprzednie piętro elektronowe, tracąc zdolność tworzenia związków chemicznych. W myśl tej hipotezy np. struktura atomu niklu po spasywowaniu upodobałaby się prawie całkowicie do budowy palladu:

Warstwy:	K	L	M	N
Ni aktywny	2	8	16	2 elektronów
Ni pasywny	2	8	18	— „
Pallad	2	8	18	18 „

Teoria *Sborgi* nie daje się jednak należycie powiązać z nowoczesnymi poglądami na energetyczne warunki, panujące w elektronowej powłoce atomu.

W ostatnich latach sprawę tę usiłował rozwiązać *Uhlig* (1944), który oparł się na spostrzeżeniu, że większość pierwiastków ulegających pasywacji posiada w stanie metalicznym niecałkowicie wypełniony przedostatni poziom energetyczny d (główny wyjątek od tej reguły stanowi glin). Pierwiastki te wykazują dlatego tendencję do uzupełniania odnośnych poziomów elektronami pobieranymi z obcych atomów lub też oddawania elektronów obcym atomom. Tak np. żelazo przechodzi, zdaniem *Uhliga*, w stan pasywny wtedy, jeśli z każdego atomu oderwie się jeden elektron (porównaj teorię *Finkelsteina* i *Müllera*). Chrom dąży do uzupełnienia swojej powłoki elektronowej przez pobranie 5 elektronów, toteż 1 atom Cr może spasywować 5 atomów Fe. W stopie o zawartości nie większej niż 5 gramatomów Fe na 1 gramatom Cr, czyli 15,7% cięż. Cr, wszystkie atomy



Rys. 2

Potencjały stopów żelaza z chromem. Krzywa kreskowana odnosi się do próbek nasyconych wodorem.

żelaza powinny być pasywne na skutek przybrania trwalszej struktury elektronowej. Fakt, że granica odporności stopów żelaza i chromu leży w istocie przy zawartości około 12% cięż. Cr, może więc być uważany za niezłe potwierdzenie teorii *Uhliga*. Jeśli stop zawiera w swojej strukturze atomy wodoru, które posiadają

dużą skłonność do oddawania elektronów, wtedy granica odporności w układzie żelazo - chrom musi się przesunąć ku wyższym stężeniom Cr. Przebieg kreskowanej krzywej na rys. 2 potwierdza i ten wniosek, wynikający z rozważań *Uhliga*. Położenie granic odporności innych stopów przedstawia się jak następuje:

S T O P Y	G r a n i c a o d p o r n o ś c i	
	wynikająca z teorii <i>Uhliga</i>	faktyczna
żelaza z molibdenem	co najmniej 55 % cięż. Mo	60 do 70 % cięż. Mo
żelaza z niklem	„ 34 % cięż. Ni	około 40 % cięż. Ni
żelaza z niklem i molibdenem (20% Mo)	najwyżej 35 % cięż. Fe	„ 30 % cięż. Fe

Pomimo pewnych sukcesów teorii *Uhliga*, nie można jej na razie uznać za należycie ugruntowaną.

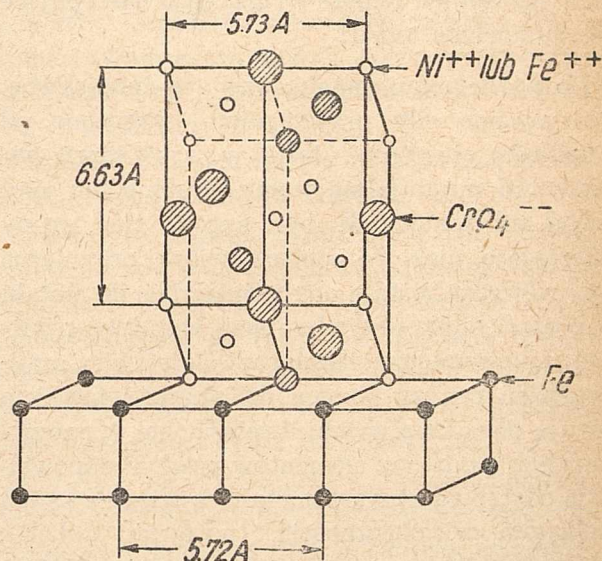
Wyniki najnowszych badań

Fontana i Beck stwierdzili w r. 1947, że austenityczna stal chromo-niklowa typu 18/8 daje się na przemian aktywować lub pasywować działaniem zmiany ciśnienia gazu stykającego się z jej powierzchnią. Jeśli np. ciśnienie powietrza wynosi 0,001 mm słupa rtęci, wtedy próbka stali traci w normalnej temperaturze pasywność po upływie 1,5 godziny. Pod ciśnieniem 0,002 mm do zaktywowania stali potrzebny jest czas 4,5 godz., natomiast nawet 75-godzinne przebywanie próbki w powietrzu o ciśnieniu 0,13 mm Hg nie pozbawia jej stanu pasywnego.

Powyższe spostrzeżenie nie stanowi jeszcze rewelacji — mogłoby ono być uważane tylko za potwierdzenie „tlenowej“ teorii pasywności, wypowiedzianej w 1919 r. przez *Tammanna*. Autor ten przyjął mianowicie, że warstwę pasywną tworzy tlen zaadsorbowany na powierzchni metalu. Według *Fontana i Becka* stal 18/8 staje się jednak pasywną także w atmosferze czystego, rozrzedzonego argonu, tj. gazu posiadającego niezmiennie trwałą konfigurację elektronową. Wydaje się więc, jak gdyby spasywowanie austenitycznej stali chromo-niklowej mogło nastąpić nawet pod wpływem powierzchniowego zaokludowania atomów obojętnego gazu za pomocą sił van der Waalsa. *Fontana i Beck* zapowiadają dalsze badania nad swoim ciekawym spostrzeżeniem, które oczywiście zaprzecza słuszności „elektronowych“ teorii *Finkelsteina* i *Müllera*, *Uhliga* oraz innych.

Inny charakter posiadają wyniki badań *Yamaguchi*, *Nakayama* i *Katsurai* (1949). Ba-

dadze ci wykonali pomiary dyfrakcji promieni katodowych na warstwach pasywnych, pokrywających stal chromo-niklową 18/4 lub 19/9. Warstwy, uzyskane przez poddanie próbek stali działaniu przegrzanej pary wodnej w temperaturze 180 do 190° C lub powietrza w 300° C, wykazały, że w skład powłoki przypuszczalnie wchodzi roztwór stały chromianu żelaza i niklu (rys. 3). Zbliżone wymiary parametru siatki stopu Fe—Cr—Ni oraz podwójnego chromianu (FeNi)CrO₄ stanowią — zdaniem autorów — dobre wytłumaczenie szczelnego przylegania warstwy do podłoża.



Rys. 3

Przypuszczalna struktura powłoki pasywnej na powierzchni stali chromo-niklowej (według *YAMAGUCHI* i współzawodników).

Mears (1949), w oparciu o rozważania nad funkcjonowaniem ogniw lokalnych, dochodzi do powiązania zjawisk pasywności ze zjawiskami

hamowania korozji w roztworach pod wpływem dodatków substancji takich, jak chromiany krzemiany itp. Podobnie *Śmiałowski i Foryst* (1949) na podstawie wyników badań wpływu związków organicznych na szybkość reakcji rozpuszczania się metali w kwasach, dochodzą do wniosku, że musi istnieć jakaś łączność między pasywnością i mechanizmem działania katodowych inhibitorów organicznych.

Zakończenie

Zastanówmy się raz jeszcze krótko nad całokształtem zagadnienia pasywności.

Fakty są takie: pewna grupa metali, z żelazem, chromem i niklem na czele, wykazuje zagadkową trwałość wobec niektórych czynników chemicznych. Badania stwierdzają, że powierzchnia metalu w stanie pasywnym posiada inną strukturę, skład chemiczny lub właściwości, niż powierzchnia metalu aktywnego. Na tej podstawie zwolennicy teorii warstw ochronnych wnioskuje: odporność metalu jest spowodowana obecnością szczelnej powłoki, która chroni metal przed dalszą korozją. W świetle przytoczonych danych doświadczalnych wniosek ten wydaje się słuszny, nie tłumaczy on jednak dla czego na niektórych metalach powłoka taka się tworzy. Lepsze wyniki daje następujące sformułowanie teorii:

Na powierzchni metalu działają intensywne, niewysyczone siły przyciągania, zwrócone od środka ku otoczeniu. Jeśli w sąsiedztwie powierzchni znajdują się atomy, drobiny lub jony takich substancji, jak np. argon, tlen, grupy utleniające, niektóre polarne związki organiczne itp., wówczas zostają one przyłączone do metalu w postaci silnie przywierającej warstwy, prawdopodobnie monomolekularnej. Jeżeli siły przyczepności między obcymi drobinami i metalem górują ponad wpływami działającymi w samym ośrodku, a odstępów elementów powłoki odpowiadają odstępom atomów metalu, względnie są ich całkowitą wielokrotnością (porównaj rys. 3), wtedy powstać mogą warunki utrudniające dalszą reakcję metalu z otaczającym go ośrodkiem.

Wodór i chlor w kontakcie z metalem nie posiadają własności tworzenia trwałych powłok, przeciwnie — wykazują zdolność ich niszczenia; zdolność ta może powstawać w związku z małymi rozmiarami i dużą łatwością dyfuzji atomów wodoru, jeśli zaś chodzi o chlor — z wybitną

reaktywnością i rozpuszczalnością jego związków.

Zaistnienie zjawisk pasywności byłoby więc uzależnione od współdziałania 3 czynników:

- a) obecności szczególnie intensywnych sił przyciągających na powierzchni metalu;
- b) powstawania trwałych powłok o strukturze odpowiadającej budowie samego metalu;
- c) nieobecności (względnie obecności w małym stężeniu) substancji niszczących powłokę.

Rozcieńczony kwas azotowy działa na żelazo, bo duża aktywność jonów wodorowych utrzymuje przewagę nad utleniającym działaniem reszty kwasowej. W kwasie stężonym stosunki przedstawiają się odwrotnie. Spolaryzowanie anodowe sprzyja pasywności, gdyż powoduje wyladowywanie anionu NO_3^- ; natomiast spolaryzowanie katodowe wyladowuje jony H^+ i tym samym elektroda może ulec aktywacji.

Oczywiście powyższy pogląd posiada na razie charakter wyłącznie jakościowy i hipotetyczny. Jego potwierdzenie i należyte, ilościowe sformułowanie byłoby możliwe jedynie na podstawie dalszych badań doświadczalnych i rozważań teoretycznych. Już obecnie jednak wydaje się prawdopodobnym, że na tej drodze będzie można wytłumaczyć zarówno większość zjawisk pasywności i hamującego działania inhibitorów, jak — być może — zjawiska korozji międzykryształicznej.

Summary

Some more important phenomena of passivity of metals are described. The concerning theories namely the electronic theory of passivity and the theory of protecting surface layers are critically reviewed with special consideration of experimental results.

It is concluded on the basis of the recent works that the passivity results from the coexistence of the following factors:

- a) Existence of specially strong, attractive, outside orientated forces on the surface of metal;
- b) Formation of a resistant layer as a result of the reaction of metal with its surrounding. The crystallographic structure of the layer corresponds to the metal structure.
- c) Absence in the surrounding medium of the substances (hydrogen chlorine) destroying the coating.

It is believed that the detailed consideration of the passivity phenomena makes possible the explanation of the mechanism of the activity of cathodic inhibitors, and the intercrystalline corrosion of metals.

Literatura:

1. G. W. Akimow — Teoria i metody issledowania korrozji metallow, Moskwa, Leningrad (1945)
2. E. Liebreich — Passivität des reinen und technischen Eisens, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., Syst. N. 59 Eisen, Teil A, Lief. 3 (1930) S. 313.
3. U. R. Evans — Metallic Corrosion, Passivity and Protection, London (1937).
4. H. H. Uhlig — The Corrosion Handbook, New York (1948).
5. M. G. Fontana, F. H. Beck — Metal Progress, 51 (1947) 939.
6. Yamaguchi S., Nakayama T., Katsurai T. — J. Electrochem. Soc. 95 (1949) 21.
7. R. B. Mears — J. Electrochem. Soc., 95 (1949) 21.
8. M. Śmiałowski, J. Foryst — Prace GIMO, 1 (1949) 147.

Ochrona przed korozją

N. Majchert-Planeta

Mimo, że zjawisko korozji znane było od dawna i już w r. 1830 zostały położone fundamenty pod jego teoretyczne wyjaśnienie, jednak właściwa nauka o korozji rozwinęła się dopiero po I-ej wojnie światowej. Przyczyniły się do tego w dużej mierze publikacje, ujmujące cyfrowo straty wyrządzane przez korozję gospodarce światowej.

Według radzieckiego badacza korozji Akimowa co rok przepada bezpowrotnie około 25 milionów ton żelaza. Źródła amerykańskie oceniają te straty na około 30 milionów ton. Statystyki angielskie za okres 60-letni wykazują, że z ilości około 1860 milionów ton żelaza, wydobytego w tym czasie na świecie — 660 milionów ton zostało zniszczone wskutek korozji, tj. około 30% całej światowej produkcji.

W okresie II-ej wojny światowej, według przybliżonych obliczeń tracili sami Niemcy około 10 milionów ton żelaza rocznie.

Ponieważ korozji ulega nie tylko żelazo lecz również inne metale i materiały, więc straty ogólne są znacznie wyższe.

Z drugiej strony według obliczeń światowego kongresu geologów w USA zapasy żelaza przy wciąż wzrastającej jego eksploatacji wystarczą ludzkości jeszcze tylko na około 60 lat.

Sytuacja być może nie jest jeszcze tak tragiczna, mogą być wykryte nowe złoża tego cennego surowca, niemniej jednak sprawę potraktowano poważnie i rozpoczęto z wielkim rozmachem poszukiwanie nowych materiałów zastępczych oraz najlepszych środków do zabezpieczenia na czas możliwie najdłuższy już posiadanych zapasów.

Prawie wszystkie kraje stanęły do pracy nad tym zagadnieniem. Zakładano Instytuty i Pracownie, powołano Komitety do walki z korozją, zorganizowano stacje doświadczalne i obserwa-

cyjne, zaczęto prowadzić statystyki, zebrano ogromny materiał, opublikowano tysiące prac.

W ZSRR powyżej 20 Instytutów prowadzi prace nad walką z korozją. Są to między innymi: Instytut Koloidów i Elektrochemii, Wszechzwiązkowy Instytut Materiałów Lotniczych, Moskiewski Instytut Metali Kolorowych, Instytut Transportu Kolejowego, Instytut Wysokich Ciśnień, Instytut Budowy Okrętów, Instytut Budowy Aparatów Chemicznych. Naukę o korozji wprowadzono do szkół technicznych i politechnik. Anglia ze swoimi Instytutami procesów elektrochemicznych zajmuje również poważne miejsce w walce z korozją.

W Ameryce walkę tę podjęły: „Biuro of Standart“, „Amerykańskie Towarzystwo Rur“, „Towarzystwo Aluminium“, „Towarzystwo Badań Materiałów“, „Towarzystwo Elektrochemiczne“ i wiele innych.

Podobnie przedstawia się sprawa we Francji, Szwecji, Belgii i innych krajach.

U nas tym zagadnieniem zajęło się szereg pracowni przy Instytutach Badawczych i Politechnikach; czynione są również próby stowrzenia Komitetu do Walki z Korozją celem skoordynowania prac poszczególnych jednostek. Zagadnienie to bowiem leży w interesie wszystkich gałęzi życia gospodarczego.

Olbrzymi tabor kolejowy i samochodowy, tysiące mostów, maszyny i urządzenia, sieć wodociągowa i kanalizacyjna, lotnictwo, marynarka i przemysł a zwłaszcza przemysł chemiczny są najważniejszymi ofiarami korozji.

Straty wskutek korozji w przemyśle chemicznym polegają nie tylko na niszczeniu często bardzo skomplikowanej aparatury lecz również na zanieczyszczaniu produktami korozji wytworzonych artykułów, obniżając i wartość i cenę.

Przed omówieniem zasadniczych sposobów ochrony metali należy poświęcić parę słów klasyfikacji korozji.

Korozją nazywamy chemiczne lub elektrochemiczne zniszczenie metalu pod wpływem otaczającego środowiska.

Wszystkie procesy korozji dzielimy w zasadzie na dwa typy:

- 1) korozję chemiczną i
- 2) korozję elektrochemiczną.

Ścisłą granicę między tymi typami przeprowadzić jest bardzo trudno. Ogólnie można powiedzieć, że korozja chemiczna zachodzi najczęściej w suchych gazach i nieelektrolitach, natomiast korozji elektrochemicznej towarzyszy zawsze zjawisko prądu elektrycznego. Elektrodami są w tym wypadku poszczególne cząsteczki metalu, w tym anodami te, które mają niższy potencjał (niektóre zanieczyszczenia, zniekształcone kryształy itd.) a katodami cząsteczki o wyższym potencjale; elektrolitem są roztwory substancji zdolnych do tworzenia jonów.

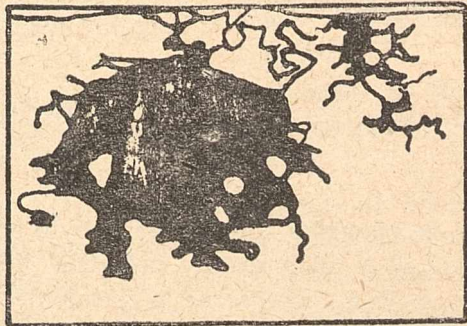
W ten sposób powstaje w metalu wielka ilość bardzo małych ogniw (mikroogniw), różniących się tym od zwykłych ogniw galwanicznych, że elektrody w nich stykają się ze sobą bezpośrednio, a nie za pomocą przewodnika zewnętrznego, jak to ma miejsce w ogniwach galwanicznych. Proces korozji będzie więc polegał na rozpuszczaniu się metalu na cząsteczkach, odgrywających rolę anody, a na katodach będzie wydzielał się wodór. W wyniku reakcji wtórnych między jonami metalu i elektrolitem powstaną produkty korozji (np. rdza w przypadku żelaza).

Większość znanych nam z praktyki procesów korozyjnych należy do typu korozji elektrochemicznej (rdzewienie żelaza, rozpuszczanie się metali w kwasach, korozja glinu itp.).

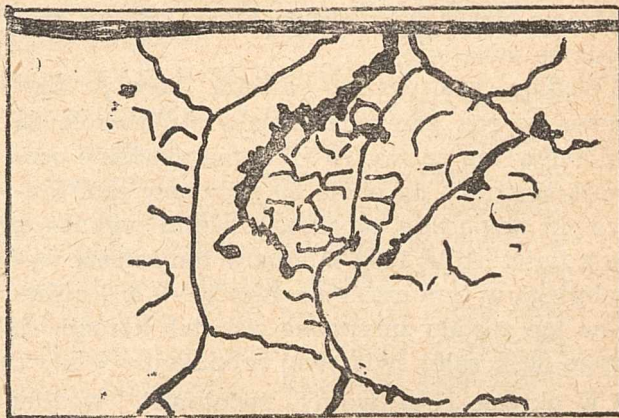
Wobec wielkiej ilości rodzajów korozji wprowadzono bardzo szczegółowe jej rozróżnicowanie. Rozróżniamy więc korozję równomierną, np. rdzewienie żelaza w atmosferze, obserwując powstawanie przeważnie jednolitej, równej warstewki rdzy. Dalej spotykamy tzw. korozję miejscową, która ujawnia się powstawaniem na powierzchni metalu poszczególnych ognisk korozji. W ogniskach tych proces zniszczenia postępuje w głąb metalu, tworząc wżery (pitting) lub nawet przebijając na wylot korodowany przedmiot.

Jeszcze inny typ korozji stanowi korozja międzykryształiczna.

Rys. 1. Jak widać z rysunku korozja rozwija się wzdłuż granic ziarn wewnątrz metalu. Podobnym typem jest korozja podpowierzchniowa (rys. 2).



Rys. 1. Korozja międzykryształiczna



Rys. 2. Korozja podpowierzchniowa

Obydwa wyżej wymienione typy należą do najbardziej niebezpiecznych rodzajów korozji, gdyż zdrowy na pozór metal może ulegać silnym wewnętrznym przemianom.

W zasadzie walkę z korozją prowadzi się w dwóch kierunkach. Jednym z nich jest dobór odpowiedniego materiału do danego środowiska i warunków pracy, drugim jest właściwa obróbka powierzchni metali.

Materiały stosowane w przemyśle chemicznym

Aparatura w przemyśle chemicznym wymaga ze względu na swoją różnorodność bogatego asortymentu tworzyw. Do nich należą kwarc, szkło, kamionka, cement, emalia, a przede wszystkim metale.

Wybór odpowiedniego materiału uzależnia się nie tylko od jego odporności na korozję chemiczną w danym środowisku (a więc od stężenia

nia i rodzaju chemikalii z którymi się styka), lecz również od warunków temperatury, ciśnienia, ruchu cieczy, przewodnictwa cieplnego, stanu powierzchni metalu i wielu innych czynników. Metale czyste, jako najbardziej odporne na korozję nie znajdują szerokiego zastosowania w przemyśle ze względu na swoją wysoką cenę i przeważnie w użyciu są ich różne stopy.

Istotą odporności metalu na korozję jest trwałość wytworzonej na metalu warstewki tlenków, lub soli (np. Al_2O_3 , PbSO_4) i łatwość jej regenerowania w danym środowisku.

Naogół tlenki metali łatwo rozpuszczają się w kwasach, dlatego trudno jest znaleźć materiał kwasoodporny.

Stwierdzono, że tlenki typu Me_2O_3 są odporniejsze w kwaśnych środowiskach od tlenków typu MeO . Tlenki wolframu i molibdenu ze względu na swój kwaśny charakter są w kwasach stosunkowo bierne i dlatego nawet mała ilość tych składników w stalach wybitnie zwiększa ich odporność nawet na kwasy rozcieńczone.

Stale

Ze stopów żelaza na pierwsze miejsce wysuwają się stale specjalne a zwłaszcza stale chromowo-niklowe. Istnieje bardzo wiele gatunków stali tego typu (konstrukcyjne, narzędziowe, lotnicze). W przemyśle chemicznym najczęściej stosuje się typ zawierający około 15% Cr i powyżej 70% Ni, np. V2A. Często używa się stale z dodatkiem wolframu, tytanu, miedzi, berylu, cyrkonu itd.

W stalach tych wielki wpływ na szybkość korozji ma stan i czystość powierzchni. Niewielkie nawet zanieczyszczenia, miejsca spawania itp. mogą prowadzić do powstawania wżerów i korozji międzykrystalicznej. Prócz tego stale chromowe (do 13% Cr) łatwo ulegają korozji anaerobów, zwłaszcza pod ziemią lub w zetknięciu ze świeżym murem.

W przemyśle niemieckim szeroko stosują stale zawierające 24% Cr, około 3,5% Al, około 1% Si i małą ilość Mo. Krzem i glin wybitnie obniżają potrzebną ilość chromu i dlatego stale te są znacznie tańsze. Stopy żelazo-krzemowe są naogół mało odporne na korozję, dodatek jednak 3 — 4% molibdenu daje materiał stosunkowo odporny nawet na kwasy rozcieńczone w wyższych temperaturach. Wadą tych stopów jest trudność obróbki mechanicznej wskutek wielkiej ich kruchości.

Ołów

Znana odporność ołowiu na kwas siarkowy polega na samorzutnym tworzeniu się ochronnej warstewki siarczanu ołowiu. Charakter jej zmienia się wraz ze zmianą stężenia kwasu i temperaturą. Do stężenia, wynoszącego około 80% odporność jest wysoka, powyżej jednak 90% występuje silna korozja ołowiu. W wyższych temperaturach ołów odporny jest jedynie do stężenia około 78%. Zachodzi wtedy prawdopodobnie przejście ochronnej warstwy siarczanu ołowiu w siarczek, gdyż obserwuje się silne czernienie powierzchni. Na szybkość korozji ołowiu w komorach kwasu siarkowego wyraźny wpływ wykazuje ilość i jakość zanieczyszczeń oraz stan powierzchni (rysy, chropowatość itp.).

Duże zastosowanie znajduje ołów do ochrony kabli ziemnych. Korodują one silniej lub słabiej zależnie od rodzaju gruntu. W przypadku tzw. miękkiej wody korozja następuje znacznie szybciej, niż przy wodach twardych, które sprzyjają tworzeniu się warstewki ochronnej. Bardzo silnie koroduje ołów w zetknięciu ze świeżym cementem wskutek jego alkalizności.

Glin

Coraz szersze zastosowanie w przemyśle chemicznym znajduje glin i jego stopy a zwłaszcza stop z 13% krzemu (silumin). Zaletą tych materiałów jest mały ciężar właściwy, duża wytrzymałość mechaniczna, odporność na związki siarki, na cały szereg soli, kwasów, gazów, związków organicznych. Prócz tego produkty wytwarzane w aparatach z aluminium, nawet w przypadku zanieczyszczenia solami glinu, nie wykazują zmiany barwy, gdyż sole glinu są w większości bezbarwne.

Wielką wadą stopów glinowych jest ich skłonność do ulegania korozji międzykrystalicznej, zwłaszcza pod obciążeniem lub w zetknięciu z metalami bardziej szlachetnymi (miedź, nikiel, żelazo, ołów, cyna), natomiast cynk i kadm chronią glin elektrochemicznie. Najszerzej stosowaną metodą ochrony glinu jest anodyzowanie, dające szczelne, wysoko odporne błonki tlenkowe.

Cyna

W urządzeniach destylacyjnych przemysłu chemicznego najczęściej używa się cyny, dzięki jej wielkiej odporności na wodę destylowaną.

Cyna dobrze wytrzymuje roztwory chlorku sodowego, magnezowego i wapniowego. Ze wszystkich metali nieżelaznych, w środowiskach tych cyna koroduje najsłabiej.

Miedź

Miedź i jej stopy ze względu na ich wysokie przewodnictwo cieplne służą do budowy aparatów cieplnych, destylarek, chłodziń, wyparek itp. Stopy miedzi z glinem (8,5 — 9% Al) odznaczają się wysoką odpornością na kwas siarkowy, fosforowy i octowy. Stopów tego typu jest bardzo wiele np. Everdur (z dodatkiem Si), Herculoy, Kumel-Messing z 20% cynku itd. oraz niemniejsza jest ilość bronzów z niklem, glinem itp.

Cynk i kadm

Metale te najczęściej są stosowane do platerowania żelaza. Samorzutnie tworzące się na nich błonki tlenkowe są naogół trwałe chemicznie i nieprzenikliwe. Cynk koroduje znacznie silniej w wodzie destylowanej niż w wodzie zwykłej, która zawierając węglany i krzemiany sprzyja powstawaniu ochronnej błonki.

Najbardziej niszcząco działa na cynk atmosfera tlenków siarki i pył. Korozyjną odporność kadmu, cynku i jego stopów wybitnie podwyższa dodatkowa obróbka przez chromatowanie, fosfatowanie itp.

Przy kosztownych konstrukcjach ważny jest nie tylko dobór odpowiedniego materiału, lecz konieczne jest zwrócenie uwagi na właściwe łączenie metali między sobą. Jeżeli nie da się uniknąć kontaktów metali o dużej różnicy potencjałów, to w miejscach tych trzeba stosować warstwy pośrednie, lecz ochronne. Ważnym zagadnieniem jest również kształt konstrukcji. Należy unikać miejsc, w których mogłaby zbierać się woda i pozostawać tam przez czas dłuższy. Przy zbiornikach i mieszalnikach ważne jest, aby ciecz nie uderzała stale w te same części ścian, lub nierównomiernie ogrzewała względnie chłodziła poszczególne części urządzenia.

Przemysł chemiczny, przy wyborze materiału najodpowiedniejszego do danego celu, posługuje się najczęściej następującymi skalami odporności korozyjnej:

Strata na wadze				Charakterystyka metalu
poniżej 0,1 g/m ² godz. (mniej niż 1mg/dm ² godz.)				zupełnie odporny
od 0,1—1 „	„	1—10 „	„	dostatecznie „
1—3 „	„	10—30 „	„	średnio „
3—10 „	„	30—100 „	„	mało „
powyżej 10 „	„	powyżej 100 „	„	nieodporny

W skali tej straty na wadze wyrażać można w okresie dobowym, zamiast w okresie godzin-

nym. Wtedy można posługiwać się wagą techniczną.

Skala logarytmiczna.

Strata na wadze g/m ² godz.			Przenik. mm/rok	Charakterystyka odporności
dla stopów żelaza c. wł. 7,5	dla stopów miedzi c. wł. 8,5	dla stopów glinowych c. wł. 2,5		
mniej 0,013	0,012	0,004	0,01	zupełnie odporny
0,013—0,13	0,012—0,12	0,004—0,04	0,01—0,1	dostatecznie „
0,13—1,3	0,12—1,2	0,04—0,4	0,1—1	średnio „
1,3—13	1,2—12	0,4—4,0	1—10	mało „
powyżej 13	12	4,0	10	nieodporny

Można też posługiwać się skalą polegającą na porównaniu w danym środowisku metalu wybranego z metalem o dobrze znanych właściwościach.

Skala taka będzie, oczywiście, bardzo niedokładna i może dać jedynie przybliżone pojęcie

o odporności metalu.

Natomiast istotne usługi może oddać poniżej zamieszczona tabela, opracowana przez Doc. W. Jachontowa, przedstawiająca wykaz materiałów, używanych do budowy aparatury chemicznej w ZSRR.

Środowisko	Rodzaj materiału	Zastosowanie
HCl	Stop Fe-Mo-Ni/20/20/60/ kwarc, szkło, kamionka, stal pokryta gumą, asfaltem.	Rury, filtry, wieże, gaźniki, urządzenia destylacyjne, zbiorniki, mieszkadła.
HF	Wosk, ołów, żeliwo gumowane, ołowiow., żeliwo wytrawione HF.	Rury, aparaty destylacyjne, pompy, rury, naczynia do transportu.
HNO ₃ Czysty	Stal chromowa (15—30%), stal 18/8, żelazo z 14% Si, kwarc, kamionka, cement kwasoodporny, szkło, żeliwo, glin.	Kondensatory, reaktory, rury, zbiorniki, aparaty destylacyjne, reaktory, zbiorniki.
HNO ₂	Ołów, kamionka, stal 18/8.	Rury, pompy.
H ₃ PO ₄	Stal stopowa/Cr-Ni-Mo 18/8/3/, żelazo z 14% Si, ołów.	Rury, pompy.
H ₂ SO ₄ poniżej 50%	Stop Cu-Si-Mn/94, 5/4, 5/1/, ołów, żelazo z 14% Si, monel, kwarc, cement kwasoodp., bronz glinowy.	Rury, zbiorniki, aparaty do odparowywania, wanny do wytrawiania, aparaty destylacyjne, pompy, wanny.
H ₂ SO ₄ powyżej 50% Oleum	Żelazo, stal, żeliwo, stal 18/8, żelazo z 14% Si. Stal, żelazo z 14% Si, stal 18/8.	Rury, naczynia absorpcyjne, pompy, rury, reaktory, pompy.
H ₂ SO ₃	Ołów, drzewo asfaltowane, kamionka, stal 18/8.	Zbiorniki, aparaty absorpcyjne i ekstrakcyjne, rury, pompy.
Siarka	Żeliwo i stal.	
KOH	Bronz glinowy, chrom, stal Cr-W, stal 18/8, guma, monel, stal zwykła, żeliwo.	Siatki filtracyjne, autoklawy, pompy, zbiorniki, rury, filtry,
NaOH	Żelazo, monel, żeliwo, stal, beton.	Pompy, zbiorniki, rury, wentyle.
NH ₃ suchy NH ₃ wilgotny	Monel, żeliwo, żelazo, stal 18/8. Glin, ołów.	Pompy, wentyle, kompresory.
CO ₂	Stal 18/8, stal Cr-V, żelazo.	Kompresory, wentyle.
Cl suchy	Żeliwo, żelazo, monel, kamionka, ołów, Fe z 14% Si, guma.	Kompresory, wentyle, rury, zbiorniki, reaktory, rury, wentylatory.
Cl wilgotny	Kamionka, emalia, guma.	Naczynia do chlorowania, wentyle.
Wodór	Stal Cr-V, stal Ni, stal węglowa, stal Cr-Mo.	Zbiorniki, wentylatory, rury.
H ₂ S	Stal 18/8, glin i jego stopy.	Rury.
N ₂ zimny N ₂ gorący	Stal Ni, stal Cr-V. Stal Cr-Mo, Cr-V.	Kompresory. reaktory, kompresory, zbiorniki.
O ₂ zimny O ₂ gorący	Stal, bronz, żelazo. Stal Cr-Ni i Cr.	Wentyle, rury.
SO ₂ suchy SO ₂ wilgotny	Stal, żeliwo, bronz, bronz glin. żelazo glinowane. Stal Cr-Ni, bronz Al, ołów, kamionka.	Rury, kompresory. Wentylatory.
CaCl ₂ , woda chłowa, roztw. chloranów	Guma, cement, beton, ołów, żelazo z 14% Si, szkło, kamionka, drzewo, Zn, Sn, monel.	Zbiorniki. Pompy, rury. Zbiorniki, rury.
H ₃ BO ₃	Stal Cr lub Ni, ołów, Fe z 14% Si.	Filtry, gaźniki, pompy.
NaCl stęż.	Monel, bronz, mosiądz, stal, żelazo, stal chromowa.	Pompy, sita, rury.
NaCl rozc.	Mosiądz, cement, żelazo glinow., miedź i jej stopy.	Zbiorniki, przewóz solanki. Zbiorniki. Rury, pompy.
Dwuchromiany	Stal, żeliwo, bronz.	
Fosforany	Żelazo, stal, ołów.	
Szkło wodne	Stal i żelazo, materiały kwasoodporne.	Naczynia do reakcji.
Na ₂ CO ₃	Żelazo, stal, Fe-Ni stal 18/8.	Pompy.
NaCN	Stal, żelazo, guma, stal 18/8.	Filtry, rury, pompy, zbiorn.
CH ₃ COOH poniżej 50%	Stale: Cr-Ni-Si, Cr-Ni-Mo, 18/8/3, drzewo, kamionka, szkło, Fe 14% Si, bronz, glin, miedź, guma, żeliwo.	Zbiorniki, filtry, reaktory, destyl., odparowyw., filtry, pompy, rury, zbiorniki.
Iodowaty	Glin, Fe 14% Si, szkło, kamionka, drzewo parafinowane, emalia, stal 18/8, bronz Al, monel, Cu.	Aparaty destylacyjne, pompy, rury, zbiorniki, reaktory, pompy, kondensatory.

Kwas cytrynowy	Miedź, stal 18/8, drzewo, bronz, guma.	Filtry, rury, aparaty do odparowywania, reaktory, filtry, rury.
Kwas mrówkowy	Szkło, guma, stal Cr-Ni-Mo, 18/8/3.	
Kwas mlekowy	Stop Ni-Cr-Si-Cu/22/5/8/15/3, 1, miedź, bronz, srebro, emalia, drzewo.	Aparaty destylacyjne, odparow., rury, zbiorniki, pompy, filtry.
Kwas szczawiowy	Miedź, stal 18/8 (dla zimn. roztw.), drzewo.	Pompy, zbiorniki.
Alkohole	Miedź, nikiel, stal, stal 18/8, żelazo, bronz.	Rury, aparaty destylacyjne, zbiorniki, filtry, warniki, reaktory, pompy, reaktory.
Aldehydy	Żelazo, miedź, stal, stal 18/8.	Zbiorniki, reaktory, pompy.
Anilina	Żelazo, stal 18/8.	
Benzen	Żelazo, stal.	
Fenol	Emalia, srebro, stal, żeliwo.	Rury, chłodnice, kondensatory, rury, pompy, zbiorniki.
Dwusiareczek węgla	Żelazo, stal.	
CCl ₄ suchy	Stal, żelazo, żeliwo.	Aparaty destylacyjne.
CHCl ₃	Ołów, miedź, żelazo.	Rury, pompy, aparaty destylacyjne, zbiorniki.
Eter	Ołów, stal, stal 18/8, żelazo, szkło.	Rury, reaktory, zbiorniki, pompy.
Aceton	Stal, miedź, żelazo, mosiądz, monel, bronz.	Rury, wentyle, reaktory, zbiorniki, kondensatory.
Naftalen	Stal, stal Cr, glin, żelazo, drzewo, beton.	Pompy, zbiorniki, wentyle, kondensatory, rury.
Metanol	Miedź, stal, żeliwo, mosiądz, bronz.	Rury, aparaty destylacyjne, zbiorniki, kompresory, wieże, wentyle, pompy.
Soki owocowe	Stal 18/8, stal Cr 15%, Glin, nikiel, monel, miedź.	Kondensatory, wyparki, rury, pompy, Zbiorniki, rury, pompy, aparaty destylacyjne, wentylatory, chłodnice, przewody, pompy, wentyle, rury.
Mleko	Stal 18/8, miedź pocynkowana, monel, pokrycia niklowe, szklane, emaliowe.	Wężownice, rury, pompy, wentyle.

Warstwy ochronne niemetaliczne

Obok doboru właściwego metalu dla danego środowiska stosuje się celem ochrony metali szereg metod uszlachetniającej obróbki powierzchni metali, co pozwala stosować często tanie tworzywa w ciężkich warunkach korozyjnych. Metody te można podzielić na dwie grupy: 1) warstw ochronnych niemetalicznych i 2) warstw ochronnych metalicznych.

Do najważniejszych z nich należą: malowanie, utlenianie, fosfatowanie, chromatowanie, emaliowanie, cementowanie, gumowanie i pokrywanie metalami.

Jedną z najstarszych i najszerzej stosowanych jest malowanie i lakierowanie.

Istota tej ochrony polega na utworzeniu szczelnej i trwałej warstewki, izolującej powierzchnię metalu od wpływu otaczającego środowiska. Warstewka ta powstaje w wyniku polimeryzacji bądź kondensacji cząsteczek oleju (najczęściej lnianego i tungowego) pod wpływem tlenu powietrza, lub suszenia w wyższej temperaturze.

Farby olejne, jak wiadomo, są to mieszaniny pigmentów rozproszone w mieszaninie olejów. Pigmenty nadają farbie barwę i chronią powierzchnię malowaną od działania światła. Prócz tego pigmenty często w sposób istotny wpływają na jakość błonki, czyniąc ją bardziej szczelną i twardą.

Stwierdzono, że takie pigmenty jak pył cynkowy, sproszkowany glin, chromian cynku, miedzi, czy zasadowy chromian ołowiu, przez długi czas uniemożliwiają przedostanie się wilgoci przez warstewkę i rozwój korozji.

Bardzo ważny wpływ na jakość i trwałość warstewki ma sposób przygotowania powierzchni i sposób nakładania farby. Sprawa ta jest jednak na ogół mało doceniana. Według opinii fachowców lepsze wyniki otrzymuje się przez malowanie gorszym gatunkiem farby na dobrze przygotowanej powierzchni, niż odwrotnie.

Powierzchnie metalu przeznaczone do malowania powinny być bardzo czyste, wolne od tłuszczu, brudu i tlenków. Dlatego np. glin, którego powierzchnia z natury pokryta jest

silną warstewką tlenku, maluje się trudniej i tylko niektóre gatunki farb pozwalają uzyskać dobrą przyczepność.

Ogólna zasada, prowadząca do najlepszych wyników malowania wymaga nakładania kilku warstw farby. Pierwsza powinna stanowić podłoże dla następnych, a więc posiadać maksymalną przyczepność do powierzchni i winna zawierać środki antykorozyjne. Druga nie powinna przepuszczać wilgoci i światła, a trzecia nadawać pokryciu najwyższą mechaniczną trwałość.

Najstarszym i najdroższym sposobem malowania jest malowanie pędzlem, wypierane coraz powszechniej przez metodę natryskową.

W ostatnich czasach lansowane są (w Anglii i USA) farby z chlorokauczukiem, oraz specjalne pokostowanie i suszenie, pozwalające otrzymać błonki o twardości rogu.

Odnośnie lakierów, jako ochrony przed korozją, najbardziej pożądane byłyby lakiery nitrocelulozowe, są one jednak mało używane do tego celu, gdyż dają błonki wrażliwe na światło, mało elastyczne i łatwo ulegające zmarszczeniom i pękaniu.

Asfaltowanie i malowanie smołą bitumiczną stosuje się przeważnie jako ochronę rur podziemnych. Ze względu na małą odporność mechaniczną tych pokryć, oraz na możliwość ich mięknięcia i spływania z metalu pod wpływem letnich upałów, nakłada się je w postaci nasyconych bitumem bandaży. Do ochrony dużych konstrukcji, na niezbyt długi czas, stosuje się wodne emulsje bitumiczne, zemulgowane najczęściej mydłem.

Do pokryć ochronnych wyżej omówionego typu należy zaliczyć smary ochronne, używane powszechnie w przemyśle metalowym i innych, do ochrony narzędzi i przedmiotów metalowych, a zwłaszcza w czasie ich magazynowania. Podstawą tych smarów jest wazelina, lanoлина i oleje mineralne (niekiedy i roślinne) z dodatkiem substancji hydrofobowych i inhibitorów.

Do ochrony wewnętrznych powierzchni rur podwodnych stosuje się pokrycia cementowe. Alkaliczna reakcja cementu powoduje, że w porach jego odkłada się uwodniony tlenek żelaza, zatyka je i odcinając od dalszego dostępu wilgoci zapobiega rozwijaniu się procesu korozji. Przy wodach niezbyt aktywnych wystarcza warstwa cementu grubości 2—5 mm, dla

wód aktywnych konieczna jest warstwa 10—25 mm. Ochrona cementem zawodzi w przypadku wód zawierających siarczany.

Oddzielną grupę pokryć ochronnych zajmują emalie, zeszlone mieszaniny kwarcu, boksytu, szpatu polnego i kryolitu. Przy emaliach dla stali dodawane są często sole kobaltu, dla żeliwa sole ołowiu. Dodatek krzemionki i związków tytanu daje emalie kwasoodporne. Od emalii wymagana jest dobra przyczepność do metalu i ściśle dobrany współczynnik rozszerzalności.

Do chemicznych metod ochrony metalu należy zaliczyć utlenianie, fosfatowanie i chromatowanie.

Typ pierwszy ma na celu uzyskanie grubej, szczelnej i odpornej chemicznie warstewki tlenków. Na żelazie i stali otrzymuje się ją przez obróbkę przedmiotów w gorących roztworach alkali, względnie azotanów i azotynów, często z różnymi dodatkami, przyspieszającymi równomierne utlenianie. Otrzymane pokrycia, najczęściej barwy czarnej (stąd nazwa „czernienie“) zostają poddane jeszcze wykończeniu przez mycie, szczotkowanie, napuszczenie olejem, woskiem lub przez lakierowanie.

Wartość tych pokryć, z punktu widzenia ochrony przed korozją, jest niewielka, mimo to metoda ta jest szeroko stosowana, ze względu na prostotę samego zabiegu i urządzeń do tego potrzebnych.

Fosfatowanie polega na przemianie zewnętrznej warstwy żelaza w trudno rozpuszczalną warstewkę fosforanów, silnie zczepioną z metalem zasadniczym. Proces prowadzi się w gorącym, najczęściej 3%-ym roztworze kwasnych fosforanów manganu, cynku i żelaza. Operacja jest jeszcze prostsza niż przy czernieniu, natomiast odporność korozyjna znacznie wyższa. Przez dodatek różnych związków organicznych i nieorganicznych można prowadzić proces w niższej temperaturze (około 60°) i znacznie skrócić czas procesu. Ten przyspieszony sposób znany jest pod nazwą bonderyzacji i trwa zaledwie kilka minut, podczas gdy normalne fosfatowanie wymaga około 1 godziny czasu i zachodzi w temperaturze około 100°.

Fosfatowaniu poświęcono zagranicą bardzo dużo uwagi i jest ono szeroko stosowane zwłaszcza w przemyśle samochodowym (w samochodach Forda około 400 części jest fosfatowanych).

Warstwy fosfatowane dzięki swej krystalicznej budowie, a tym samym chropowate, stanowią idealne podłoże pod farby, lakier i emalie. Przy zastosowaniu lakierów na żywicach syntetycznych, otrzymuje się wspaniałe, przeciwkorozyjne pokrycia.

Fosfatowanie znane jest pod różnymi nazwami, utworzonymi najczęściej od nazwy preparatów lub firmy patentującej. W ZSRR preparat nazwano „Mażef” — skrót od słów — mangan, żelazo, fosforan. W Niemczech I. G. produkowała podobną sól pod nazwą „Atrament”. Firma Metallgesellschaft (Frankfurt) wprowadziła na rynek preparat do przyspieszonego fosfatowania pod nazwą „Bonder”, składający się z fosforanu cynku, kwasu fosforowego i małego dodatku azotanu miedzi, jako środka przyspieszającego. W USA najszersze zastosowanie mają sole Parkera, a sam proces zwie się parkeryzacją.

Znane jest też fosfatowanie przy użyciu prądu, czyli tzw. granodyzacja, która pozwala skrócić czas fosfatowania do 25 sekund.

Ze względu na duże zalety tego pokrycia pojawiają się wciąż nowe prace i ulepszenia zarówno soli jak i metod, czego dowodem są liczne patenty i nazwy prawie tego samego procesu (lithoform, merlizing, rovalizing, walterizacja itd.).

Chromatowanie polega na spasywowaniu powierzchni w środowiskach silnie utleniających. Proces ten zależnie od sposobu postępowania i użytych soli znany jest jako: Cronak, Iridite, Udylite, Anocink itd. Chromatowanie prowadzi się na drodze chemicznej, lub elektrochemicznej (katodowo, lub anodowo) w roztworach chromianów, dwuchromianów, kwasu chromowego z różnymi dodatkami. Chromatowanie stosuje się przeważnie jako dodatkową obróbkę, mającą na celu pogrubienie samorzutnie tworzących się warstw tlenków.

Do ochrony glinu stosuje się metodę anodyzowania. Jak wiadomo, glin odznacza się zdolnością samorzutnego pokrywania się stosunkowo trwałą warstwą tlenków, która chroni przed zniszczeniem warstwy głębiej leżące. Zdolność tę jednak posiada tylko glin bardzo czysty. Przy gatunkach mniej czystych wytworzona warstewka jest niejednolitej grubości i w miejscach gdzie jest zbyt cienka (50 — 1000 Å) jest przenikliwa dla jonów, w wyniku czego glin łatwo koroduje. Anodyzowanie glinu polega na elektrochemicznym utlenianiu

w roztworze kwasu siarkowego, przyczym otrzymuje się grubą warstewkę tlenków rzędu 3 — 15 mikronów. Celem otrzymania grubych warstw dla potrzeb izolacji, nie prowadzi się utleniania w roztworze kwasu szczawiowego. Dodatkowa obróbka przez chromatowanie pozwala uzyskać warstewki o najwyższych chemicznie trwałościach.

Metaliczne warstwy ochronne

Pokrycia metaliczne mogą być uzyskane metodą „gorącą”, metodą platerowania, metodą natryskową, dyfuzyjną, oraz metodą elektroplaterowania.

Metoda pierwsza jest najstarsza i polega na tworzeniu warstwy przez zanurzenie przedmiotów do roztopionego metalu. Stosuje się ją do cynowania, cynkowania, ołowiowania i pokryć mieszanych np. cyna—ołów.

Metoda platerowania polega na nawalcowaniu warstw metalu żadanego na metal wybrany za podłoże. W ten sposób otrzymuje się platerowanie niklem, glinem, mosiądzem, srebrem, stałą nierdzewną itd.

Metoda natryskowa polega na rozpyleniu metalu zapomocą specjalnie skonstruowanego pistoletu i nosi różne nazwy jak: metalizacja, metoda Schoopa, Schori, mellozinacja itd. Metoda ta pozwala pokryć dowolny metal takimi metalami jak glin, stal, cynk, cyna, ołów, nikiel, kadm, bronz itd.

Metoda dyfuzyjna polega na przenikaniu jednego metalu w głąb drugiego, w ten sposób na powierzchni otrzymuje się jego największe stężenie, malejące w głąb. Proces odbywa się w próżni, lub atmosferze gazu obojętnego i par, najczęściej chlorków, metali nakładanych. Metodą tą można otrzymać pokrycie cynowe, glinowe, chromowe, silikonowe (ihrigizing).

Przedmioty drobne (śruby, nity, nakrętki, złączki itd.) pokrywa się cynkiem, glinem, chromem lub stopami glinu na drodze cementacji w wysokich temperaturach, w obrotowych reortach z solami metali (najczęściej w postaci tlenków) oraz topnikami, bentonitem i piaskiem.

Wszystkie wyżej wymienione metody obok wielu zalet mają też szereg wad. Otrzymane pokrycia są naogół bardzo niejednorodnej grubości, są porowate i źle szczepione z podłożem.

Platerowanie nadaje się tylko dla kształtów prostych. Metoda dyfuzyjna wymaga specjal-

nych pieców i długotrwałego ogrzewania do bardzo wysokich temperatur.

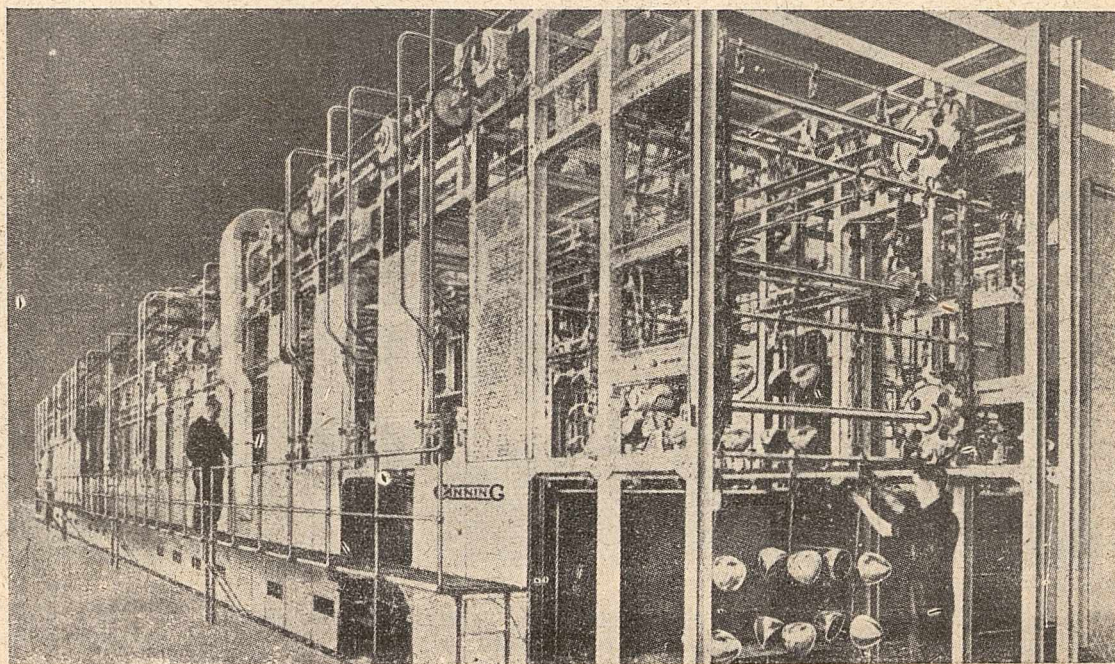
Tych wad pozbawiona jest metoda elektrolaterowania (galwanizacja). Zależnie od doboru stężenia i rodzaju elektrolitu, warunków prądowych i czasu, otrzymuje się pokrycia dowolnych grubości, jakości i na dowolnych kształtach przedmiotów. Jest ona jednak jeszcze zbyt mało opracowana, a zwłaszcza nie opanowane są trudności techniczne występujące wskutek skomplikowanych procesów wtórnych zachodzących podczas elektrolizy.

Pokrycia metalowe, otrzymane na drodze elektrolitycznej można podzielić na katodowe i anodowe. Wynika to z wzajemnego położenia metali w szeregu napięciowym. Na przykład dla żelaza katodowym pokryciem będzie cyna, nikiel, miedź, chrom, srebro itd., anodowym zaś cynk i kadm. Pokrycia katodowe stanowią jakgdyby ściankę, izolującą metal zasadniczy od

Odrębnie zachowuje się pokrycie cynowe, powszechnie stosowane w przemyśle konserwowym do ochrony puszek.

Cyna jest pokryciem katodowym, chroni zatem powierzchnię żelaza jedynie pod warunkiem całkowitej szczelności pokrycia. Jednak w roztworach większości kwasów organicznych (jak to ma miejsce przy konserwach) cyna tworzy związki zespolone i zachowuje się jak anoda. Ponieważ powierzchnia nieszczelności (porów) jest bardzo mała w stosunku do powierzchni pocynkowanej, a z drugiej strony związki organiczne działają jako inhibitory, więc żelazo w miejscach odsłoniętych zostaje bardzo silnie spolaryzowane i staje się dzięki temu bardziej dodatnie, a więc zachowuje się jak katoda.

Przy lakierowanych puszkach, jak to ma miejsce przy konserwowaniu produktów do transportu morskiego, zmiana biegunów nie



Rys. 3. Urządzenie do blyszczącego niklowania i chromowania.

środowiska i chronią jedynie tylko w przypadku całkowicie szczelnego pokrycia. W razie uszkodzenia pokrycia, lub jego porowatości, korozja postępuje szybko i pokrycie odpada.

Przy warstwach anodowych uszkodzenia i pory nie są tak niebezpieczne. Wielka powierzchnia anody w stosunku do powierzchni katody (którą będą pory i miejsca odsłonięte) chroni ją od zniszczenia.

następuje, gdyż większość powierzchni cyny jest osłonięta lakierem i polaryzacja żelaza zaś nie może.

Z pokryw galwanicznych najszerszej w przemyśle stosuje się niklowanie i chromowanie. To ostatnie dzieli się na galanteryjne i techniczne (chromowanie twarde - Hartchromung). Chromowanie techniczne pozwala otrzymać pokrycia bardzo twarde (bliskie twardości stali

vidiowej) a jednocześnie niezwykle odporne na ścieranie. Nadaje się szczególnie do ochrony narzędzi i części maszyn (sprawdziany, cylindry, tłoki, dysze itp.) przedłużając ich użyteczność niekiedy 20-krotnie i wyżej.

Warstwy chromowe o specjalnej strukturze (matowe) są stosowane w cylindrach jako nośniki smarów, gdyż raz napuszczone olejem, zachowują smarność przez bardzo długi czas.

Ze względu na niezwykle małą zwilżalność warstwy chromowej przez różne związki organiczne i nieorganiczne, powłoki chromowe znajdują zastosowanie do pokrywania form i pras dla plastyków, szkła, metali.

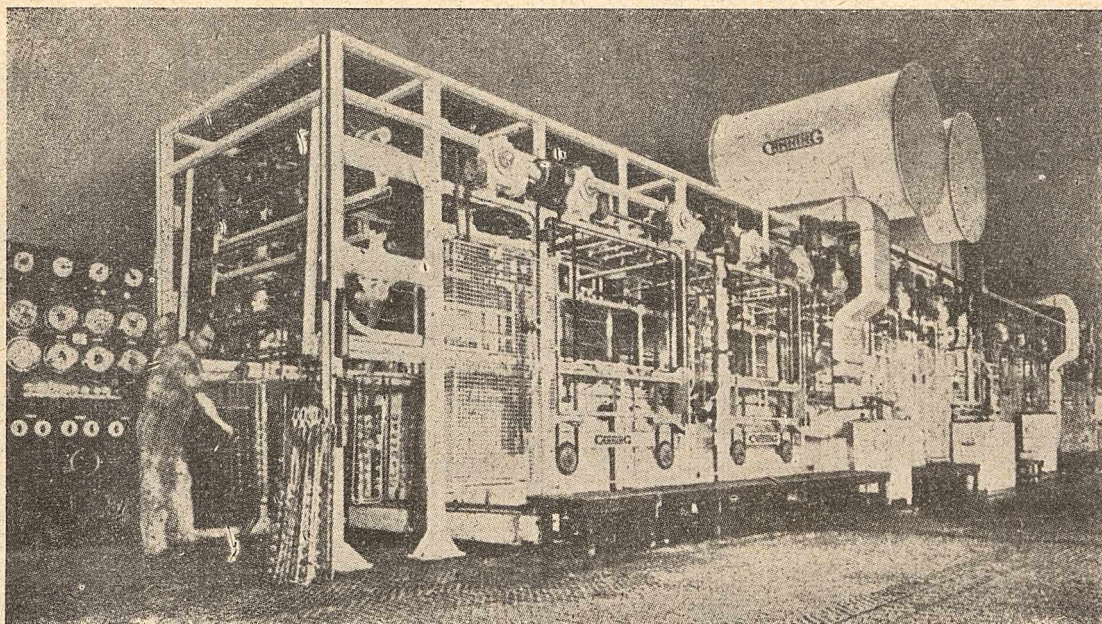
Pokrycie miedzią lub mosiądzem pozwala wprowadzić duże oszczędności w przemyśle elektrotechnicznym, zastępując w wielu przypadkach miedź. Miedziowanie stosuje się rów-

nież jako pokrycie ochronne przed cementacją stali, w przemyśle drukarskim (walce i klisze), oraz w przemyśle obrabiarkowym do ułatwienia operacji skrawania.

Cynkowanie i cynowanie elektrolityczne w porównaniu do metody gorącej, o której wspomniano wyżej, pozwala otrzymać warstwy bardziej równe i szczelne oraz dobrze szczepione z podłożem. Grubość tych warstw może być przy tym dowolnie regulowana, ewentualnie otrzymywana tylko jednostronnie. Daje to wielkie oszczędności metalu, co jest ważne zwłaszcza w przypadku deficytowej cyny.

Coraz powszechniej zagranicą stosuje się elektroplaterowanie automatyczne.

Rys. 4 przedstawia takie urządzenie w zastosowaniu do jednoczesnego niklowania i chromowania reflektorów samochodowych.



Rys. 4. Automat do miedziowania, błyszczącego niklowania

Ciekawe jest też elektroplaterowanie przy użyciu jednocześnie prądu stałego i zmiennego. Metoda ta daje warstwy bardziej gładkie i drobnokrystaliczne.

W zasadzie na drodze galwanicznej można pokrywać dowolne metale innymi metalami, można także otrzymać warstwy wieloskładnikowe np. niklowo-chromowe, miedziowo-niklowo-cynkowe itd.

Uzyskane warstewki składają się z bardzo czystych metali a tym samym bardziej od-

pornych na korozję. Dlatego elektroplaterowanie w walce z korozją zajmuje jedno z czołowych miejsc.

Na zakończenie należy wspomnieć o ochronie tzw. katodowej, lub anodowej. Ochrona ta bywa najczęściej stosowana przy dużych konstrukcjach i polega na podłączeniu do konstrukcji blachy (cynkowej lub glinowej z odpowiednimi domieszkami). Konstrukcja staje się wtedy katodą, a blacha anodą, ulegając stopniowemu niszczeniu, a jednocześnie

ochraniając samą konstrukcję. Aby ten typ ochrony dał dobre wyniki, anoda musi być często czyszczona i wymieniana w razie zużycia. Stosunek powierzchni anody do katody waha się w granicach od 1 : 200 do 1 : 1000. Odległość zaś około 2 m.

Przy obiektach mniejszych (np. zbiornikach) stosuje się niekiedy podłączenie prądu stałego, obiekt chroniony jest również katodą, anodą zaś materiał odpowiednio trwały chemicznie w danym środowisku.

Ochrona przed korozją kotłów polega na specjalnej obróbce chemicznej, termicznej i mechanicznej samej wody kotłowej. W tym celu poddaje się ją odgazowaniu, odpowietrzeniu i zdezaktywowaniu. Służą do tego specjalne mieszanki różnych soli i inhibitorów, jak glukozyny, fosforany, krzemiany, chromiany i dwuchromiany, benzoesy, oleje mineralne itd.

Jak widać z tego pobieżnego przeglądu sposobów walki z korozją zagadnieniu temu poświęcono już wiele pracy, niemniej jednak do całkowitego rozwiązania tego problemu potrzeba jeszcze wiele wysiłków i czasu.

Ostatnie obliczenia amerykańskie za rok 1949 oceniają wysokość strat, wyrządzonych przez

korozję, sumą 6 miliardów dolarów rocznie. Suma ta nie obejmuje kosztów pokryć dodatkowych, włożonych w budowę urządzeń, maszyn i produktów.

Dlatego konieczne jest szukanie lepszych metod ochrony, rozpowszechnienie ich użycia i najszerze zrozumienie ważności zagadnienia walki z korozją.

Summary

Corrosion and the mode of its prevention are considered. Protection from corrosion consists in selecting a suitable material for given conditions of the work and a special surface treatment of the metals.

Literatura

- 1) Aki'mow - Osnovy uczenia i korozji i zaszcita metalow, 1949.
- 2) Silman - Chemical and Electroplated Finished, 1948.
- 3) Dinsdale - Prevention of Iron and Steel Corrosion, 1948.
- 4) Molly - Electroplating and Anodising, 1948.
- 5) Korrozion und Metallschutz.
- 6) Evans - Korrozion, Passivitat und Oberflächenschutz von Metallen.
- 7) O'Macchia - La protection phosphatique de metaux ferreux, 1944.
- 8) Krohnke - Die Korrozion metallischer Werkst. 1939 — 40.
- 9) Trans. of Electrochemical Soc., 1949.

Ochrona katodowa blachy poszycia okrętowego w zależności od składu protektorów i składu chemicznego minii, użytej w charakterze pigmentu

St. Minc i L. Stolarczyk

Ochroną katodową nazywamy użycie prądu elektrycznego dla zapobieżenia lub zwolnienia korozji metalu w elektrolicie, przez uczynienie z tego metalu katody dla prądu ochronnego. Ochronne działanie prądu wprowadzonego polega na tym, że prąd, dla którego cała korodująca część metalowa stanowi katodę, nakłada się wektorialnie na poszczególne składowe prądy działania lokalnego. Skutkiem tego nakładania się efektywna suma prądów wychodzących ze wszystkich anod, która jest odpowiedzialna za korozję, zostaje zmniejszona, prądy zaś katodowe są odpowiednio zwiększone. Przy pewnej wartości prądu ochronnego prądy wychodzące z mikroanod zostaną całkowicie wstrzymane, co spowoduje całkowite wstrzymanie korozji, wreszcie użycie silniejszego prądu ochronnego spowoduje zamianę całej korodującej części metalowej w katodę, na której jednak gęstość

prądu katodowego będzie nierównomierna. Rodzaj źródła prądu ochronnego nie posiada istotnego znaczenia dla ochrony katodowej. Źródłem prądu może być dowolny generator prądu stałego oraz odpowiednio umieszczona pomocnicza anoda, z której prąd ochronny będzie wchodził do środowiska zawierającego część chronioną. Można też uniknąć użycia specjalnego źródła prądu, wprowadzając jako anodę pomocniczą metal bardziej elektroujemny od chronionego. Czynnikiem istotnym w ochronie katodowej jest odpowiednie umieszczenie anod pomocniczych, aby prąd z nich mógł bez przeszkód i strat dojść możliwie równomiernie do chronionych powierzchni. Elektrody pomocnicze, same już będąc źródłem prądu ochronnego, są często używane w praktyce i noszą nazwę protektorów. Stosuje się na przykład protektory dla zapobieżenia niszczeniu kabli metalowych podziemnych

i podwodnych, przy zbiornikach z cieczami oraz dla ochrony zanurzonych części statków. Celem niniejszej pracy w pierwszej jej części jest usiłowanie znalezienia optymalnego składu protektora cynkowo - glinowego, wywierającego ochronne działanie na stal korodującą w roztworze chlorku sodu z domieszką nadtlenu wodoru. Roztwór użyty wywiera działanie korozyjne analogiczne do działania naturalnej wody z oceanów. W drugiej swej części praca niniejsza usiłuje poznać wpływy wywierane na inhibicyjne działanie minii przez zawarte w niej domieszki tlenu ołowiawego. Poznanie wpływu tlenu ołowiawego ma duże znaczenie, ponieważ związek ten stanowi główną domieszkę minii technicznej, przyczem zawartość jego jest naogół zmienna.

Praca obejmuje pomiary różnicy potencjałów płytek stalowych, wykonanych ze stali używanej na poszycie okrętowe, zanurzonych w roztworze 3,5% NaCl + 0,1% H₂O₂, względem elektrody kalomelowej, umieszczonej w odległości 5 cm od każdej z płytek. W pierwszej części pracy na każdej z płytek osadzono protektor ze stopu glinu z cynkiem, w drugiej części płytki pokryte farbą olejną, sporządzoną z minii i pokostu lnianego.

POMIARY

1) Pomiary potencjału płytek w zależności od składu użytych protektorów. Temperatura 25°C.

Tablica 1

Płytki bez protektora

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 536	— 295
12	— 570	— 329
24	— 600	— 359
36	— 616	— 375
48	— 641	— 400
60	— 660	— 419
72	— 670	— 429
84	— 674	— 433
96	— 682	— 441
108	— 688	— 447
120	— 695	— 454
132	— 701	— 460
144	— 704	— 463
156	— 707	— 466
163	— 708	— 467
180	— 707	— 466
192	— 706	— 465

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
204	— 700	— 459
216	— 695	— 454
228	— 693	— 452
240	— 692	— 451

Tablica 2
Protektor 100% Al

0	— 700	— 459
12	— 707	— 466
24	— 737	— 496
36	— 750	— 509
48	— 756	— 515
60	— 763	— 522
72	— 763	— 522
84	— 793	— 552
96	— 808	— 567
108	— 819	— 578
120	— 831	— 590
132	— 836	— 595
144	— 837	— 596
156	— 823	— 582
163	— 793	— 552
180	— 782	— 541
192	— 779	— 538
204	— 776	— 535
216	— 773	— 532
228	— 771	— 530
240	— 770	— 529

Tablica 3
Protektor 90% Al + 10 Zn

0	— 900	— 659
12	— 942	— 701
24	— 953	— 712
36	— 960	— 719
48	— 963	— 722
60	— 964	— 723
72	— 965	— 724
84	— 967	— 726
96	— 968	— 727
108	— 970	— 729
120	— 970	— 729
132	— 970	— 729
144	— 970	— 729
156	— 970	— 729
163	— 965	— 724
180	— 965	— 724
192	— 965	— 724
204	— 964	— 723
216	— 965	— 724
228	— 964	— 723
240	— 964	— 723

Tablica 4

Protektor 80% Al + 20% Zn

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 897	— 656
12	— 935	— 694
24	— 953	— 712
36	— 960	— 719
48	— 964	— 723
60	— 966	— 725
72	— 967	— 726
84	— 970	— 729
96	— 971	— 730
108	— 971	— 730
120	— 971	— 730
132	— 972	— 731
144	— 971	— 730
156	— 971	— 730
168	— 969	— 728
180	— 969	— 728
192	— 968	— 727
204	— 969	— 728
216	— 968	— 727
228	— 966	— 725
240	— 965	— 724

Tablica 6

Protektor 50% Al + 50% Zn

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 924	— 683
12	— 959	— 718
24	— 981	— 740
36	— 996	— 755
48	— 1008	— 767
60	— 1011	— 770
72	— 1015	— 774
84	— 1020	— 779
96	— 1021	— 780
108	— 1025	— 784
120	— 1024	— 783
132	— 1024	— 783
144	— 1022	— 781
156	— 1022	— 781
168	— 1015	— 774
180	— 1010	— 769
192	— 1010	— 769
204	— 1004	— 763
216	— 1003	— 762
228	— 1001	— 760
240	— 1000	— 759

Tablica 5

Protektor 70% Al + 30% Zn

0	— 925	— 684
12	— 952	— 711
24	— 963	— 722
36	— 971	— 730
48	— 973	— 732
60	— 977	— 736
72	— 980	— 739
84	— 989	— 748
96	— 992	— 751
108	— 992	— 751
120	— 988	— 747
132	— 988	— 747
144	— 987	— 746
156	— 984	— 743
168	— 979	— 738
180	— 978	— 737
192	— 978	— 737
204	— 975	— 734
216	— 976	— 735
228	— 975	— 734
240	— 975	— 734

Tablica 7

Protektor 40% Al + 60% Zn

0	— 927	— 686
12	— 968	— 727
24	— 992	— 751
36	— 1006	— 765
48	— 1009	— 768
60	— 1015	— 774
72	— 1019	— 778
84	— 1022	— 781
96	— 1024	— 783
108	— 1026	— 785
120	— 1023	— 782
132	— 1023	— 782
144	— 1024	— 783
156	— 1023	— 782
168	— 1022	— 781
180	— 1019	— 778
192	— 1020	— 779
204	— 1020	— 779
216	— 1019	— 778
228	— 1018	— 777
240	— 1018	— 777

Tablica 8
Protektor 30% Al + 70% Zn

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 928	— 637
12	— 970	— 729
24	— 995	— 754
36	— 1007	— 766
48	— 1015	— 774
60	— 1017	— 776
72	— 1019	— 778
84	— 1024	— 783
96	— 1025	— 784
108	— 1025	— 784
120	— 1021	— 780
132	— 1022	— 781
144	— 1022	— 781
156	— 1025	— 784
168	— 1026	— 785
180	— 1028	— 787
192	— 1029	— 788
204	— 1029	— 788
216	— 1028	— 787
228	— 1025	— 784
240	— 1019	— 778

Tablica 10
Protektor 10% Al + 90% Zn

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 945	— 704
12	— 974	— 733
24	— 976	— 735
36	— 982	— 741
48	— 986	— 745
60	— 992	— 751
72	— 995	— 754
84	— 995	— 754
96	— 996	— 755
108	— 1004	— 764
120	— 994	— 753
132	— 992	— 751
144	— 992	— 751
156	— 991	— 750
168	— 980	— 739
180	— 978	— 737
192	— 978	— 737
204	— 978	— 737
216	— 979	— 738
228	— 977	— 736
240	— 973	— 732

Tablica 9
Protektor 20% Al + 80% Zn

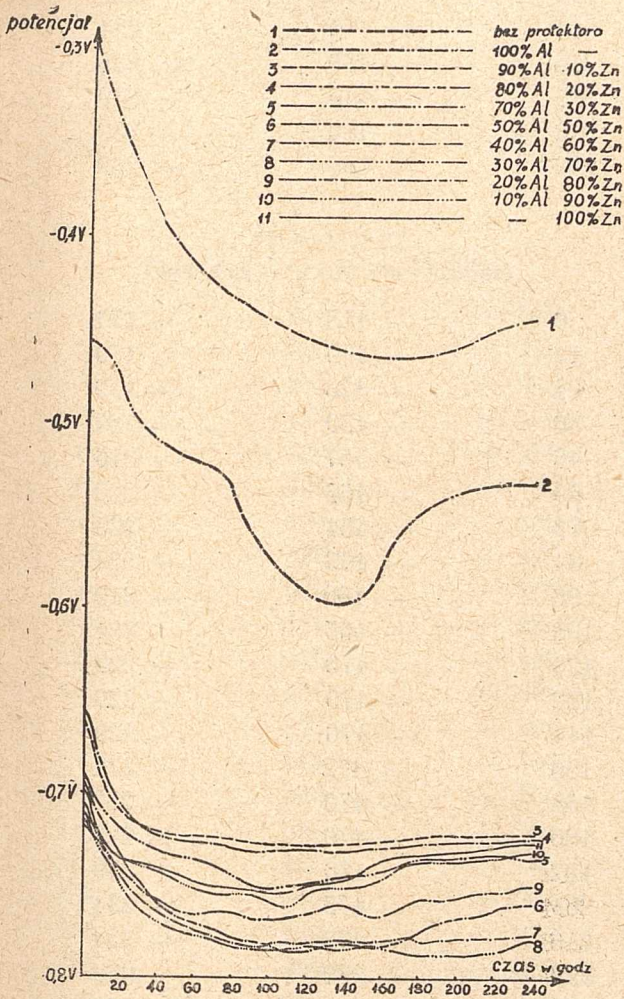
Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 931	— 690
12	— 968	— 727
24	— 984	— 743
36	— 995	— 754
48	— 1005	— 764
60	— 1006	— 765
72	— 1007	— 766
84	— 1010	— 769
96	— 1008	— 767
108	— 1007	— 766
120	— 1002	— 761
132	— 1003	— 762
144	— 1009	— 768
156	— 1005	— 764
168	— 999	— 758
180	— 999	— 758
192	— 996	— 755
204	— 994	— 753
216	— 995	— 754
228	— 994	— 753
240	— 991	— 750

Tablica 11
Protektor 100% Zn

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 949	— 708
12	— 974	— 733
24	— 975	— 734
36	— 980	— 739
48	— 983	— 742
60	— 990	— 749
72	— 991	— 750
84	— 992	— 751
96	— 996	— 755
108	— 993	— 752
120	— 990	— 749
132	— 990	— 749
144	— 988	— 747
156	— 977	— 736
168	— 975	— 734
180	— 975	— 734
192	— 974	— 733
204	— 973	— 732
216	— 973	— 732
228	— 972	— 731
240	— 970	— 729

Wykres 1

Zależność potencjału płytek od rodzaju protektora i od czasu.



Tablica 12
Płytki niemalowane.

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelowej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 544	— 303
12	— 570	— 329
24	— 593	— 352
36	— 616	— 375
48	— 640	— 399
60	— 663	— 422
72	— 673	— 432
84	— 684	— 443
96	— 694	— 453
108	— 702	— 461
120	— 706	— 465
132	— 712	— 471
144	— 713	— 472
156	— 715	— 474
168	— 715	— 474

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelowej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
180	— 715	— 474
192	— 715	— 474
204	— 715	— 474
216	— 715	— 474
228	— 715	— 474
240	— 715	— 474
252	— 715	— 474

Tablica 13
Pigment 50% Pb₃O₄ + 50% PbO

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelowej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 440	— 199
12	— 480	— 239
24	— 498	— 257
36	— 503	— 262
48	— 504	— 263
60	— 510	— 269
72	— 538	— 297
84	— 543	— 302
96	— 550	— 309
108	— 558	— 317
120	— 562	— 321
132	— 565	— 324
144	— 570	— 329
156	— 570	— 329
168	— 570	— 329
180	— 570	— 329
192	— 570	— 329
204	— 572	— 331
216	— 568	— 327
228	— 570	— 329
240	— 570	— 329
252	— 570	— 329

Tablica 14
Pigment 60% Pb₃O₄ + 40% PbO

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelowej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
0	— 435	— 194
12	— 450	— 209
24	— 480	— 239
36	— 480	— 239
48	— 490	— 249
60	— 500	— 259
72	— 495	— 254
84	— 490	— 249
96	— 495	— 254
108	— 500	— 259
120	— 500	— 259
132	— 500	— 259
144	— 500	— 259
156	— 505	— 264
168	— 505	— 264

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)	Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
180	— 500	— 259	180	— 475	— 234
192	— 505	— 264	192	— 475	— 234
204	— 500	— 259	204	— 475	— 234
216	— 500	— 259	216	— 480	— 239
228	— 505	— 264	228	— 480	— 239
240	— 510	— 269	240	— 480	— 239
252	— 505	— 264	252	— 480	— 239

Tablica 15

Pigment 70% Pb₃O₄ + 30% PbO

0	— 430	— 189
12	— 400	— 159
24	— 420	— 169
36	— 440	— 199
48	— 460	— 219
60	— 465	— 224
72	— 470	— 229
84	— 470	— 229
96	— 470	— 229
108	— 480	— 239
120	— 480	— 239
132	— 480	— 239
144	— 480	— 239
156	— 480	— 239
168	— 480	— 239
180	— 480	— 239
192	— 480	— 239
204	— 485	— 244
216	— 480	— 239
228	— 485	— 244
240	— 485	— 244
252	— 485	— 244

Tablica 17

Pigment 80% Pb₃O₄ + 20% PbO

0	— 415	— 174
12	— 400	— 159
24	— 420	— 179
36	— 430	— 189
48	— 457	— 216
60	— 463	— 222
72	— 464	— 223
84	— 465	— 224
96	— 460	— 219
108	— 465	— 224
120	— 470	— 229
132	— 470	— 229
144	— 470	— 229
156	— 472	— 231
168	— 470	— 229
180	— 470	— 229
192	— 470	— 229
204	— 475	— 234
216	— 475	— 234
228	— 480	— 239
240	— 480	— 239
252	— 480	— 239

Tablica 16

Pigment 75% Pb₃O₄ + 25% PbO

0	— 410	— 169
12	— 400	— 159
24	— 420	— 179
36	— 430	— 189
48	— 450	— 209
60	— 470	— 229
72	— 470	— 229
84	— 470	— 229
96	— 470	— 229
108	— 475	— 234
120	— 475	— 234
132	— 475	— 234
144	— 475	— 234
156	— 475	— 234
168	— 475	— 234

Tablica 18

Pigment 85% Pb₃O₄ + 15% PbO

0	— 410	— 169
12	— 390	— 149
24	— 405	— 164
36	— 430	— 189
48	— 440	— 199
60	— 455	— 214
72	— 456	— 215
84	— 460	— 219
96	— 460	— 219
108	— 460	— 219
120	— 460	— 219
132	— 460	— 219
144	— 460	— 219
156	— 460	— 219
168	— 460	— 219
180	— 460	— 219

Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)	Czas w godz.	Potencjał w mV wzgl. elektrody kalomelo- wej (zmierzony)	Potencjał w mV wzgl. normalnej elektrody wodorowej (wyliczony)
192	— 460	— 219	180	— 430	— 189
204	— 460	— 219	192	— 435	— 194
216	— 465	— 224	204	— 435	— 194
228	— 470	— 229	216	— 435	— 194
240	— 470	— 229	228	— 435	— 194
252	— 470	— 229	240	— 435	— 194
			252	— 435	— 194

Tablica 19

Pigment 90% Pb₃O₄ + 10% PbO

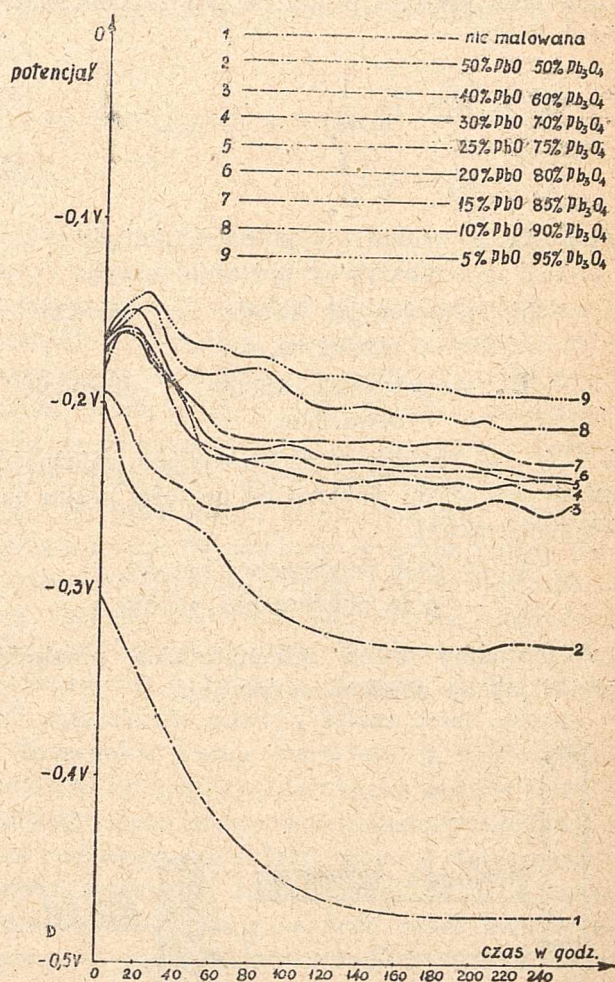
0	— 415	— 174
12	— 395	— 154
24	— 385	— 144
36	— 420	— 179
48	— 423	— 182
60	— 424	— 183
72	— 424	— 183
84	— 420	— 179
96	— 430	— 189
108	— 440	— 199
120	— 440	— 199
132	— 440	— 199
144	— 440	— 199
156	— 445	— 204
168	— 445	— 204
180	— 445	— 204
192	— 450	— 209
204	— 445	— 204
216	— 450	— 209
228	— 450	— 209
240	— 450	— 209
252	— 450	— 209

Tablica 20

Pigment 95% Pb₃O₄ + 5% PbO

0	— 410	— 169
12	— 390	— 149
24	— 380	— 139
36	— 400	— 159
48	— 410	— 169
60	— 410	— 169
72	— 415	— 174
84	— 415	— 174
96	— 420	— 179
108	— 425	— 184
120	— 425	— 184
132	— 425	— 184
144	— 430	— 189
156	— 430	— 189
168	— 430	— 189

Wykres 2.

Zależność potencjału płytek od domieszek PbO
w minii i od czasu.

Wnioski

Z pierwszej części wykonanych pomiarów wynika, że płytki o składzie protektora 60 — 70% Zn i 30 — 40% Al wykazują najniższy potencjał. Z prawa Kirchhoffa dla tego rodzaju ogniwa galwanicznego mamy:

$$\Sigma SEM = \Sigma I.R \quad (1)$$

$$\text{skąd: } E_k - E_a = I.R_e + I.R_m \quad (2)$$

gdzie: R_e — opór elektrolitycznej części obwodu,

R_m — opór metalicznej części obwodu,

E_k — efektywny potencjał katody,

E_a — efektywny potencjał anody,

I — natężenie prądu galwanicznego, w ogromnej większości wypadków E_k i E_a są funkcjami prądu galwanicznego I . Różnice potencjałów między metalem, a elektrolitem podczas przepływu prądu są różne od tychże różnic, przy obwodzie otwartym. Zmiany potencjałów elektrod w stosunku do ich potencjałów w ogniwie otwartym są w ogólnym wypadku funkcjami gęstości prądu na powierzchni elektrod, i tak:

$$E_k = E'_k - f_k \frac{I}{A_k} \quad (3)$$

$$E_a = E'_a - f_a \frac{I}{A_a} \quad (4)$$

gdzie: E_k — efektywny potencjał katody,

E_a — efektywny potencjał anody,

E'_k — potencjał katody w obwodzie otwartym,

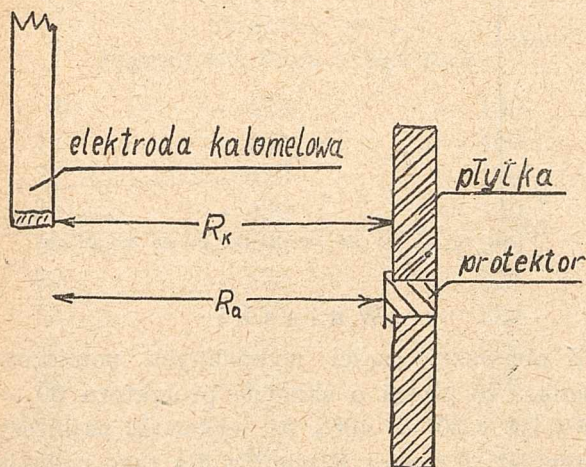
E'_a — potencjał anody w obwodzie otwartym,

f_k i f_a — funkcje przedstawiające zależność zmian potencjału elektrod od gęstości prądu na ich powierzchni.

A_k — pole powierzchni katody,

A_a — pole powierzchni anody.

Wyobraźmy sobie schematycznie przekrój płytki jak na poniższym rysunku:



Jeżeli oznaczymy przez E_k — potencjał katody, przez E_a — potencjał anody, R_k — opór elektrolitu od katody do elektrody kalomelowej,

i R_a — opór elektrolitu od anody do elektrody kalomelowej, oraz przyjmijmy I' jako tę część prądu płynącego między anodą i katodą, która przepływa przez roztwór w pobliżu elektrody kalomelowej, oraz przez I cały prąd płynący między katodą i anodą, to różnica potencjału płytki i elektrody porównawczej (kalomelowej) wyrazi się wzorem:

$$E = E_k - I' \cdot R_k = E_a + I' \cdot R_a \quad (5)$$

Opór wewnętrzny metali, jako bardzo mały wobec R_a i R_k nie został tu uwzględniony.

Ponieważ elektroda kalomelowa umieszczona jest w jednakowy sposób względem każdej z płytek i wszystkie pomiary zostały dokonane w tych samych warunkach, możemy przyjąć, że I' jest określonym ułamkiem I (dla wszystkich płytek) i postawić:

$$I' = k \cdot I \quad (6)$$

Podstawiając (6) do (5) otrzymujemy:

$$E = E_k - I \cdot k \cdot R_k = E_a + I \cdot k \cdot R_a \quad (7)$$

podstawiając zaś do równania (7) równania (3) i (4) otrzymujemy:

$$E = E'_k - I \cdot \left(k \cdot R_k + \frac{f_k}{A_k} \right) = E'_a + I \cdot \left(k \cdot R_a + \frac{f_a}{A_a} \right) \quad (8)$$

Przy wykonaniu pomiarów w jednakowych warunkach możemy przyjąć E'_k , R_k , f_k , A_k i k dla wszystkich płytek za równe w przybliżeniu (R_k można przyjąć za równe w tych wszystkich przypadkach, ponieważ wszystkie płytki były katodowo chronione i powierzchnia katody nie ulegała korozji, w odróżnieniu od powierzchni anod, gdzie nie możemy założyć równości R_a mimo jednakowych warunków umieszczania płytek). Z przyjęcia powyższego założenia wypływa wniosek, że zaobserwowane minimum E łączy się z maksymalną wartością I . Prąd I jest prądem ochronnym i największa jego wartość odpowiada optymalnemu działaniu protektora. Istnienie optimum działania ochronnego przy stopach glinu z cynkiem można by próbować wytłumaczyć przeciwstawnym działaniem glinu, który z jednej strony posiada niższy potencjał od cynku, z drugiej zaś prawdopodobnie łatwiej pokrywa się hamującą proces warstwą produktów reakcji. Stopniowaniem się tych dwu przeciwstawnych tendencji można

prawdopodobnie wytłumaczyć powstawanie zaobserwowanego optimum działania ochronnego.

Z drugiej części przeprowadzonych pomiarów wynika, że najwyższy potencjał mają płytki, do których użyto farby z pigmentem o najniższej zawartości tlenku ołowiawego. Minia jest inhibitorem anodowym i jej działanie inhibicyjne na korozję przejawia się w podwyższeniu potencjału blaszki poddanej jej działaniu. Należy przypuszczać, że domieszka tlenku ołowiawego w minii powoduje osłabienie inhibicyjnego działania pigmentu i jest z punktu widzenia ochrony przed korozją, szkodliwa.

Summary

Data are presented on the potential of steel plates when dipped in the sodium chloride (3,5% NaCl + 0,1% H_2O_2) solution and cathodically protected from corrosion by the alloys of zinc and aluminium. Plates protected by the alloys containing 30 — 40% Al and 60 — 70% Zn show the lowest potential. Minimum of potential indicates maximum of protective current and is therefore an optimal for cathodic protection. The second part of the work deals with measurements of the potential of steel plates dipped in the same saline solution and coated with line varnish film with red lead as a pigment. The used pigments varied in amount of PbO. Plates coated with films containing the smallest amount of PbO show the highest potential. This indicates, that the protective action of red lead pigment is greater, the smaller is the addition of PbO.

Nowoczesne metody szybkiej fosfatyzacji metali

L. Leśniewicz

Szkic historyczny.

Zagadnienie zastosowania kwasu fosforowego, względnie pewnych jego soli do ochrony żelaza przed rdzewieniem, powstało w ubiegłym stuleciu na skutek spostrzeżenia uczynionego przy pracach wykopaliskowych. Zauważono mianowicie, że te przedmioty żelazne, które od wieków dobrze zachowały się w ziemi, są pokryte warstewką naturalnego fosforanu żelaza (wiwianitu). Wyrażano również przypuszczenie, że pewien sposób wytwarzania takiej warstewki i jej chroniące przed rdzą własności znane były już Rzymianom. Około 1870 roku rozpoczęto prace, mające na celu sztuczne wytworzenie powłoki nierozpuszczalnych fosforanów na powierzchni żelaza. W r. 1879 Brown uzyskuje patent, według którego uzyskuje się powłokę ochronną przez zanurzenie rozgrzanego żelaza w roztworze kwaśnych fosforanów sodu i amonu. Coslett (1909) proponuje zastosowanie roztworu fosforanu cynkowego, Richards — fosforanu manganowego. Zadawałające technicznie i gospodarczo rozwiązanie przynoszą systematyczne badania C. W. Parkera nad optymalnym stężeniem i temperaturą kąpieli.

Istotą fosfatyzacji jest wytworzenie na powierzchni żelaznego przedmiotu drobnokrystalicznej i zwartej warstewki nierozpuszczalnych fosforanów żelaza, cynku, względnie manganu. Warstewka ta, grubości 0,005 do 0,01 mm, jest ściśle związana z metalicznym podłożem, z którego powstała w reakcji chemicznej. Jej specjalna struktura sprawia, że stanowi ona

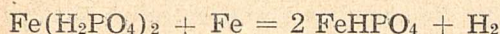
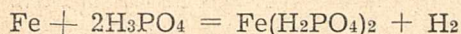
doskonały podkład pod dalsze malowanie względnie lakierowanie, przedłużając wielokrotnie trwałość powłoki lakieru. Stąd zainteresowanie fosfatyzacją ze strony przemysłu maszynowego, metalowego i samochodowego, przy czym rozwój techniki fosfatyzacyjnej idzie równoległe do rozwoju tych przemysłów. Dalsze prace rozszerzyły zakres zastosowania fosfatyzacji na cynk, pewne stopy cynkowe i niektóre metale lekkie. W ostatnich wreszcie latach počęto stosować fosfatyzację, jako powierzchniovą obróbkę materiału, ułatwiającą ciągnięcie rur i profili stalowych. Zastosowanie to leży w dziedzinie hutnictwa, w innej płaszczyźnie niż zagadnienie ochrony żelaza przed korozją.

Szczególną uwagę zwrócono na fosfatyzację w ZSRR opracowując szereg preparatów do fosfatyzacji oraz prowadząc systematyczne badania nad wpływem składu kąpieli i stali na własności warstewki rdzochronnej. W USA stosuje się fosfatyzację na dużą skalę, zwłaszcza przemysł samochodowy: tak np. ilość soli do fosfatyzowania zużytych w r. 1931 odpowiada 20 milionom m kw. powierzchni metalu. Szeroko stosowana jest fosfatyzacja także we Włoszech i w Niemczech.

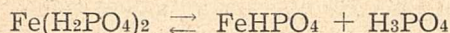
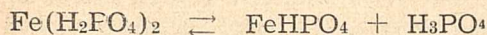
Teoretyczne podstawy procesu.

Z kilku kwasów fosforowych, w procesie fosfatyzacji znalazł zastosowanie jedynie kwas ortofosforowy. Ortofosforany I-rzędowe żelaza, cynku i manganu są łatwo rozpuszczalne w wodzie, sole II-rzędowe źle rozpuszczalne, sole

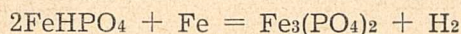
III-rzędowe są praktycznie nierozpuszczalne. Podczas fosfatyzacji żelazo reaguje z wolnym kwasem fosforowym i I-rzędowym ortofosforanem, znajdującym się w kąpeli:



przy czym w gorącym roztworze wodnym powstaje przez hydrolizę również II-rzędowy fosforan żelaza i wolny kwas fosforowy.

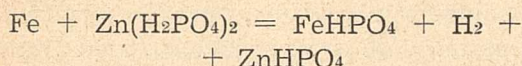


W dalszym ciągu



wytrąca się nierozpuszczalna sól III-rzędowa, przywierając mocno do powierzchni metalu.

Fosforan żelaza może być w tych przemianach zastąpiony przez sole cynku i manganu, które łączą się z powierzchniową warstwą żelaza, np.



Kąpiele zawierające tylko fosforan żelaza, dają powłoki najmniej trwałe. Zastosowanie fosforanu cynku lub manganu znacznie poprawia rdzochronne własności warstewki fosforanowej. Z dużej zależności dysocjacyjnej od temperatury, wynika konieczność pracy w pobliżu punktu wrzenia roztworu (zazwyczaj 96 — 98° C). Ponieważ III-rzędowy fosforan cynku wytrąca się przy niższych wartościach p_h , kąpiele cynkowe muszą zawierać więcej wolnego kwasu fosforowego niż kąpiele żelazowe czy manganowe; w kąpielach takich szybciej tworzy się warstewka fosforanowa (szybsze nagryzanie powierzchni metalu), inaczej mówiąc fosfaryzacja w kąpeli cynkowej trwa krócej niż w roztworach soli manganu. Fakt ten posiada duże znaczenie dla rozwoju techniki fosfatyzacji przyspieszonej. Czas fosfatyzacji w normalnej kąpeli trwał od 30 — 60 min. W związku z rozwojem produkcji seryjnej systemem taśmowym, wysunęła się konieczność skrócenia czasu obróbki w kąpeli do 2 — 3 min. Zastosowanie pewnych katalizatorów np. soli miedziowych, przyspieszających topochemiczną reakcję między powierzchnią żelaza, a roztworem fosforanu cynku względnie manganu, pozwoliło skrócić czas fosfatyzacji do 8 — 10 min. Miedź tworzy na powierzchni żelaza bardzo drobne inkluzje, działające jako mi-

krokatody, przyspieszające rozpuszczenie żelaza i powstanie warstewki fosforanowej. Szybkość fosfatyzacji można zwiększyć ponadto przez wiązanie molekularnego wodoru, powstającego w środowisku reakcji, zapomocą środków utleniających np. chloranów, azotanów lub chromianów. Metoda fosfatyzacji w kąpeli cynkowej z dodatkiem nieznacznej ilości soli miedziowej oraz azotanu cynku, jako utleniacza, została wprowadzona pod nazwą „bonderyzacja“ („bond“-ang. — wiązanie) i ze względu na swe zalety przyjęła się w technice w wielkich rozmiarach. W latach 1940—42 około 90% wszystkich zakładów fosfatyzacyjnych stosowało metody bonderyzacji, którą cechują: prosty i łatwy sposób obróbki, znaczna szybkość reakcji (od ½ — 2 min. przy systemie natryskowym) oraz cenne własności powłoki fosforanowej.

Technika fosfatyzacji.

Poszczególne stadia fosfatyzacji są typowe dla chemicznej obróbki powierzchni metali, a mianowicie: a) przygotowanie przedmiotu (odtłuszczenie i odrdzewienie powierzchni, oraz płukanie), b) fosfatyzacja w kąpeli, c) wykończenie przedmiotu (płukanie i suszenie oraz zależnie od przeznaczenia — oliwienie i grafitowanie, barwienie i oliwienie, lub też lakierowanie). Fosfatyzuje się przez zanurzenie przedmiotu w kąpeli o odpowiedniej temperaturze i stężeniu; duże przedmioty, np. blachy i elementy maszyn zanurza się pojedynczo w odpowiednich wannach, dochodzących do 30000 l pojemności. Drobnice, jak śruby, nakrętki, drobne części maszynowe, obrabia się w ruchomych bębnach, zanurzonych w kąpeli. W tym przypadku czynności przygotowania do fosfatyzacji, oraz wykończenia można też prowadzić w zespole obrotowych bębnow. Zespół taki jest zwykle zautomatyzowany, zaopatrzony w samoczynną regulację temperatury, oraz odznacza się dużą wydajnością np. do 1500 kg/godz. obróbiej i wykończonej drobnicy.

Specjalną pozycję zajmuje natryskowy sposób fosfatyzacji, stosowany do dużych części w produkcji masowej. Przedmioty zawieszone na łańcuchu konwojera przechodzą przez szereg komór, w których poddawane są kolejno odtłuszczeniu, płukaniu, fosfatyzowaniu, płukaniu, suszeniu i ewentualnie lakierowaniu. Czas przebywania w poszczególnych sektorach waha się od 30 — 120 sekund; gorące roztwory

podawane są z ogrzewanych zbiorników za pomocą pomp wirowych, pod ciśnieniem 3 — 4 atm., do odpowiednio rozmieszczonych dyszek natryskowych, przed którymi na taśmie konwojera przesuwają się przedmioty. Jedna ze znanych fabryk samochodowych stosuje taką całkowicie zautomatyzowaną instalację do bonderyzacji 60 karoserii samochodowych na godzinę, przy obiegu kąpeli około 4200 l/min. Komory natryskowe, dyszki, pompy i zbiorniki są wykonane ze stali kwasoodpornej względnie mają okładziny z twardej gumy.

W 1941 r. opracowana została technika „zimnej” bonderyzacji, stosującej kąpiele o temperaturze 25 — 30° C. Roztwory te zawierają dwa lub trzy przyspieszacze i wymagają dokładnego nastawienia na odpowiednie p_H oraz starannego odrdzewienia i oczyszczenia przedmiotu przed fosfatyzacją, która trwa od 2 do 10 min.

Nadają się do stosowania zarówno przy metodzie zanurzeniowej jak i natryskowej, umożliwiając fosfatyzację konstrukcji stalowych na miejscu montażu.

Własności powłoki fosforanowej.

Chemiczne i fizyczne cechy warstwy fosforanowej, spojonej z metalicznym podłożem i pokrywającej szczelnie powierzchnię metalu, stanowią o jej własnościach rdzochronnych. Tablica 1 podaje porównawcze wyniki działania różnych czynników na próbki z miękkiej stali, zabezpieczone przed korozją za pomocą fosfatyzacji oraz innymi sposobami stosowanymi w technice (wg J. Cournot).

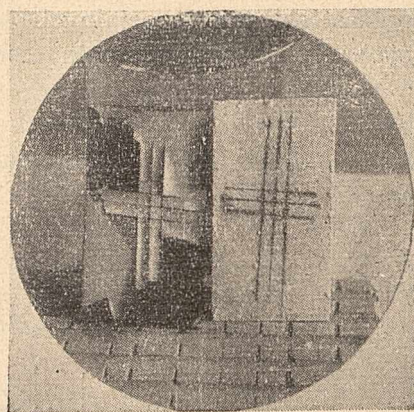
Liczby wyrażają zmianę ciężaru próbek (w cg/dm^2), po 32 dobach działania czynnika korodującego.

Tabl. 1.

	Próbka stalowa	Powietrze	Woda wodociąg.	Woda morska	Woda nasycona CO_2	Woda nasycona pow.	Para wodna	1 0% amoniak	5% kwas octowy	5% woda chlorowa	5% roztwór sody	5% roztwór $NaHCO_3$	5% roztwór $NaHSO_4$
1	Niezabezpieczona	+13	-52	+44	-55	+3	+38	-17	-512	-124	+1	+8	-39
2	Fosfatyzowana	+0	0	+1	0	+1	0	+1	-80	-4	-4	-3	-65
3	Miniowana	0	-2	-83	-2	-1	-68	-4	-211	-93	-12	-26	-117
4	Niklowana	3	-32	-27	-16	-13	-9	-25	-590	-40	-1	0	-136
5	Cynkowana	+1	+11	+27	-32	+7	+7	-1	-669	+3	+7	+36	-243
6	Cynkowana elektrolit.	+1	+7	+23	-18	+6	+6	+2	-436	+5	+13	+32	-65
7	Cynowana	+1	0	-9	-1	0	+1	0	-78	0	-115	-16	-121
8	Sherardyzowana	+2	+15	+23	-28	+13	+13	+1	-690	0	+30	+43	-42

Zasadniczą wadą warstwy fosforanowej jest jej wrażliwość na działania mechaniczne jak np. zdzieranie i dlatego powierzchnia fosfatyzowana powinna być jeszcze uszlachetniona przez następne lakierowanie, malowanie itp. Można by zapytać, po co w ogóle fosfatyzować stal czy żelazo, skoro po fosfatyzacji pożądane są jeszcze dodatkowe zabiegi. Należy jednak wziąć pod uwagę, że przez połączenie fosfatyzacji z lakierowaniem otrzymuje się takie efekty rdzochronne, nawet przy lokalnym uszkodzeniu warstwy ochronnej, których naogół nie da się osiągnąć przez obróbkę galwaniczną lub termiczną powierzchni metalu. Warstewka fosforanowa posiada bowiem własności izolatora elektrycznego, przez co bardzo utrudnia powstawanie mikroogniw na powierzchni metalu, które jak wiadomo potęgują postępy korozji. Nadto zespolenie warstewki ochronnej z metalem i wzmocnienie przyczepności lakieru zapo-

biegają rdzewieniu podpowierzchniowemu i łuszczeniu względnie odpryskiwaniu lakieru. Rys. 1*) przedstawia próbki z miękkiej stali pokryte lakierem nitrocelulozowym przez kilka-



Rys. 1.

*) Z pracy wykonanej w Instytucie Chemicznym w Gliwicach.

krotny natrysk, po 350 godzinach działania 20%-go roztworu NaCl w temperaturze 26 — 28°C. Próbką prawa była fosfatyzowana (bonderyzowana) przed lakierowaniem.

Tablica 2 podaje wyniki działania 3% i 20%-go roztworu chlorku sodowego (temperatura około 25°C) na bonderyzowane próbki blachy stalowej (próba zanurzeniowa).

Tabl. 2.

L. p.		Początek rdzewienia po godz.	
		3%-wym	20%-wym
1.	Porównawcza — niefosfatyzowana	ok. 1/2	
2.	Bonderyzowana	„ 40	
3.	Jak 2., oraz pokryta olejem wazelinowym	„ 350	
4.	Lakierowana, bez uprzedniej fosfatyzacji		ok. 200
5.	Bonderyzowana przez natrysk (1 min.) i nast. lakierowana		„ 1300

Fosfatyzacja nie zmienia mechanicznych właściwości (np. wytrzymałości, elastyczności itp.) żelaza i stali, jak również nie wpływa praktycznie na wymiary przedmiotów, tak że można fosfatyzować nawet drobne, precyzyjne części mechanizmów. Warstewka fosforanowa posiada charakter izolatora elektrycznego. Ogrzewanie powyżej 300°C niszczy rdzochronne właściwości powłoki (fosforany przechodzą w pirofosforany). Powierzchnię przedmiotów fosfatyzowanych można barwić po wykończeniu lub podczas fosfatyzacji, przez dodanie barwników do kąpieli.

Zastosowanie fosfatyzacji.

Fosfatyzować można wszystkie normalne gatunki żelaza i stali; stale specjalne i nierdzewne nie mogą być fosfatyzowane. Dobre wyniki daje również fosfatyzacja cynku i stopów cynkowych. Jeżeli chodzi o metale lekkie (szczególnie glin) zagadnienie jest częściowo rozwiązane przez zastosowanie specjalnych kąpeli, zawierających fluorki względnie krzemofluor-

ki. Fosfatyzację w szerokim zakresie stosuje przemysł samochodowy (karoseria, ramy, koła, reflektory), maszynowy (armatura, części maszyn, maszyny do pisania i liczenia, przyrządy pomiarowe), okrętowy (kotwice, śruby okrętowe), samolotowy, zbrojeniowy i in. W budownictwie fosfatyzacja znalazła zastosowanie po wprowadzeniu „zimnej“ obróbki tj. kąpieli o temperaturze 25 — 30°C. Umożliwiło to fosfatyzację konstrukcji stalowych na miejscu montażu, przed malowaniem. Fosfatyzację stosuje się również w przemyśle hutniczym przy produkcji ciągnionych rur stalowych.

Summary

The phosphate rust proofing process and its development has been discussed.

Literatura

- Korrozia i borba z niei, 3, (1937), 357-5, (1939), 30.
 Żurnal chim. promyselnosti, 15, (1938), 38.
 O. Macchia: La protection phosphatique des métaux ferreux, Paris, 1944.
 Uhlig: The corrosion Handbook, 1948.
 Krause: Phosphatverfahren in der Metallindustrie,

Chemicy przystępują do walki
o jakość produkcji

Stale konstrukcyjne stosowane przy budowie urządzeń do produkcji materiałów pędnych

St. Richter

Wymagania, jakie konstruktorzy stawiają tworzywom stalowym przy budowie instalacji do produkcji materiałów pędnych, są różnorodne i zależą zarówno od warunków pracy instalacji jak i od stosowanej metody przetworczej. Tworzywa muszą posiadać dostateczną odporność na korozję chemiczną, odporność na utlenianie, odporność na niszczące działanie wodoru, siarkowodoru oraz większą wytrzymałość w podwyższonych temperaturach, szczególnie wysoką granicę pełzania. Przed mniej więcej 25 laty stal węglowa stanowiła jedyne tworzywo konstrukcyjne aparatury chemicznej dla tego przemysłu — obecnie, po długich latach doświadczeń technicznych i laboratoryjnych zastąpiła ją stal stopowa.

Rozróżniamy trzy zasadnicze metody produkcji materiałów pędnych:

1. metoda rozszczepiania (krakowania) polegająca na rozbijaniu (dysocjacji) złożonych wielkocząsteczkowych węglowodorów przez zastosowanie wyższych temperatur i ciśnień (krakowanie olejów mineralnych według Dubbsa i innych).
2. uwodornianie węgla według I. G. Farbenindustrie przy zastosowaniu bardzo wysokich ciśnień i wyższych temperatur metodą Bergiusa.
3. synteza benzyny z tlenku węgla i wodoru według metody Fischera-Tropscha.

Przy metodzie krakowania pracujemy z ciśnieniami, dochodzącymi do 70 atm. i w temperaturze do 600°C. Surowcem wyjściowym jest olej i smoła, zanieczyszczona często znaczną ilością soli i siarki. Zniszczenia korozyjne występują tu przeważnie wskutek korodującego działania siarkowodoru, który tworzy na powierzchni siarczek żelaza i przenika z biegiem czasu głębiej materiału, przegryzając go często lokalnie na wylot. Tworzywa stosowane tu muszą zatem posiadać pewną odporność na działanie siarkowodoru. Przewody i zbiorniki, w których odbywa się proces krakowania są opalane zewnątrz gazem. Na wewnętrznych ściankach przewodów i zbiorników osadza się koks i węgiel, który jako gorszy przewodnik ciepła, jest powodem lokalnego przegrzewania ścianek opalanych gazem. Stale te muszą więc posiadać

również dostateczną odporność na utlenianie — poza tym od stali pracujących w podanych temperaturach i ciśnieniach wymaga się wyższej wytrzymałości w tych warunkach.

Największe wymagania stawiamy tworzywom stalowym przy urządzeniach do uwodorniania węgla według metody Bergiusa. Pracują one przy ciśnieniu od 300 — 700 atm., w temperaturze między 400 — 550°C. Największym niebezpieczeństwem, na które narażone są aparatury w tak ciężkich warunkach, jest w pierwszym rzędzie wodór „in statu nascendi“, w drugim — siarkowodór. Tworzywo musi tu być zatem odporne na niszczące działanie wodoru i w jeszcze wyższym stopniu posiadać dobre własności wytrzymałości w podwyższonych temperaturach. Stopień zniszczenia tworzywa stalowego będzie zależny od ciśnienia, temperatury, obciążenia, składu chemicznego stali i od stanu strukturalnego tworzywa w czasie pracy.

Korozja siarkowodorowa

Stale niestopowe są atakowane przez siarkowodór bardzo wyraźnie w temperaturze około 400°C. Tworząca się na powierzchni warstwa siarczku żelaza źle przylega do ścianek, opada po pewnym czasie, a w miejscu tym tworzy się nowa warstwa siarczku, aż w końcu ścianki aparatury ulegają lokalnemu przegryzieniu. Dyfuzja siarki odbywa się przeważnie po granicach ziarn, tak że tworzywa o grubszym ziarnie są prędzej niszczone niż tworzywa drobnoziarniste. Nikiel posiada większe powinowactwo do siarki od żelaza. Stosowane dawniej tworzywa ze stali konstrukcyjnej niklowej, posiadającej bardzo dobrą ciągliwość, wykazały trzykrotnie mniejszą odporność na działanie siarkowodoru od zwyczajnego żelaza niestopowego. Jeszcze gorsze pod tym względem są czyste stale niklowe o zawartości 25% Ni, tzw. austenityczne. Z pierwiastków, które podnoszą odporność na korozję siarkowodorową, chrom jest najczynniejszy, przytem najodporniejsze okazały się stale o zawartości minimum 12% Cr. Stale te nie nadają się jednak do omawianych urządzeń, ponieważ kruchość ich wzrasta znacznie przy dłuższej pracy w temperaturze 450 — 650°C.

Niebezpieczeństwo kruchości usunięto przez zastosowanie stali austenitycznej typu 18/8 (18% Cr i 8% Ni), które nie tracą swej ciągliwości w podanych temperaturach. Zaletą ich jest również wyższa odporność na działanie tlenu nawet w temperaturze około 1000°C. Laboratoryjnie stwierdzono, że krzem w ilościach od 1 — 3%, a glin w ilościach od 4 — 7% podwyższają bardzo znacznie odporność stali na działanie siarkowodoru. Praktycznego zastosowania stale te jednak nie znalazły z powodu trudności przy odlewaniu, przeróbce plastycznej i niemożności uzyskania dobrych własności mechanicznych przez ulepszenie.

Korozja wodorowa

Korozja wodorowa, występująca przy wyższych temperaturach i ciśnieniach, jest o wiele bardziej niebezpieczna od korozji siarkowej, ponieważ zachodzi tu znaczne pogorszenie własności mechanicznych (szczególnie ciągliwości), które nie daje się zewnętrznie w żaden sposób zauważyć. Wodór atomowy „in statu nascendi” posiada wyraźną zdolność dyfuzji już w bardzo niskich temperaturach i powoduje zupełne odwęglenie stali w wyniku reakcji z nietrwałym węglikiem żelaza, dając jako produkt reakcji metan — CH_4 . Pozbawiony zdolności dyfuzyjnych metan gromadzi się w żelazie w miejscach domieszek niemetalicznych, pęcherzy gazowych i na granicy ziarn, powodując rozsadzanie tworzywa, co wobec dużych ciśnień może powodować nawet katastrofę całego urządzenia fabrycznego. Stale niestopowe z różną zawartością węgla atakowane są przez wodór przy ciśnieniu 300 atm. już w temperaturach około 360°C po kilkuset godzinach pracy. Początek korozji wodorowej przesuwają się ze wzrastającym ciśnieniem do jeszcze niższych temperatur. Próby laboratoryjne wykazały, że wszystkie pierwiastki karbido-twórcze zwiększają trwałość węgla żelaza względnie tworzą z węglem trudne do rozbicia trwałe węgliki jak Cr_7C_3 , WC , V_4C_3 etc. podnosząc tym wyraźniej odporność na korozję wodorową im trwalszy jest rozpatrywany węgiel metalu, znajdujący się w stali. Zrozumiałym jest fakt, że dla każdej temperatury i ciśnienia roboczego aparatury potrzebne jest pewne minimum dodatku pierwiastka karbidotwórczego. Nie można zatem stali chromowej o zawartości 1.5% Cr użyć na części poddane działaniu bardzo wysokich ciśnień i wysokich temperatur. Zawartość węgla w stali decyduje w wysokim stopniu, czy stal wytrzyma

pewne określone warunki pracy. Należy ją tak dobrać, aby zagwarantować żądane przez konstruktora własności mechaniczne — podwyższenie zawartości węgla idzie na koszt zmniejszonej odporności stali na korozję.

Zmiany strukturalne i zmiany cech wytrzymałości w czasie pracy

Działanie niszczące wodoru na stal objawia się przede wszystkim w odwęgleniu powierzchni zetknięcia z atakującym gazem. Odwęglenie rozpoczyna się przy pewnym określonym ciśnieniu, wzrastając w miarę jego zwiększania. Wzrost temperatury i czasu działania wodoru na stal przesuwają fazę zapoczątkowania odwęglenia do ciśnień niższych. Proces odwęglenia rozpoczyna się tym później im niższa jest temperatura i ciśnienie. Charakterystyczną dla stali korozją, wywołaną przez wodór jest zwiększenie jej objętości, które możemy tłumaczyć rozluźnieniem struktury metalu (pęcznienie), wywołanym naprężeniami wewnętrznymi. Przy wyższych temperaturach i ciśnieniach możemy skonstatować ostre przejście między strefą odwęgloną a nieodwęgloną — odwęglenie jest w tych wypadkach zupełniejsze. Dyfuzja wodoru odbywa się w pierwszym stadium nie tylko po granicach ziarn, lecz również wzdłuż mniej zanieczyszczonych osi dendrytów i płaszczyzn krystalograficznych poszczególnych ziarn. Przerwanie międzydendrytyczne, wykazujące zawsze większe ugrupowania pierwiastków (fosfor, tlen etc.), w roztworze stałym, stawiają większy opór wnikałemu wodorowi. Badania wykazały, że stal o ziarnie grubszym stawia większy opór wnikałemu wodorowi niż stal drobnoziarnista. Zgniot na zimno stali przyspiesza dyfuzję wodoru, prawdopodobnie w wyniku rozdrobnienia ziarna. W związku ze zmianami własności mechanicznych stali, wykazującej korozję wodorową, należy zaznaczyć, że jej wytrzymałość zostaje wyraźnie obniżona, zaś utrata ciągliwości, która wyraża się w spadku wydłużenia, przewężenia i udarności próbek badanych jest zupełna. Najpewniejszym sprawdzianem jest próba na udarność, która reaguje wcześniej od próby na wytrzymałość. Korozja wodorowa wyraża się przy badaniu własności mechanicznych bardzo wyraźnie na przełomie próbek udarnościowych, które posiadają wtedy charakterystyczny złom koloru matowo-szarego. Początki zniszczenia stali przez wodór mogą prowadzić do drobnych pęknięć i zburzenia aparatu-

tury i dają się często spostrzec na długo przed odwęgleniem, które daje się zauważyć pod mikroskopem. W stalach stopowych miernikiem korozji wodorowej nie jest złom próbek po badaniu udarności, lecz przewężenie po badaniu wytrzymałości, wykazujące spadek przewężenia w stosunku do materiału wyjściowego, nie poddanego działaniu wodoru.

Wpływ pierwiastków na odporność przeciwko niszczącemu działaniu wodoru, siarkowodoru i tlenu

Stale stopowe z krzemem, niklem i miedzią posiadają własności podobne do stali niestopowych — pierwiastki te nie zwiększają więc odporności stali na niszczące działanie wodoru, siarkowodoru i tlenu. Wyraźnie ma tu miejsce korozja, jak przy stali niestopowej, poczynając od temperatury około 400°C. Stale niklowe wykazały nawet szybsze zniszczenie pod działaniem siarkowodoru w wyniku większego powinowactwa chemicznego niklu do siarki. Mangan, jako pierwiastek tworzący nieco trwalsze węgliki (Mn_3C) od żelaza, (Fe_3C), tylko nieznacznie podwyższa odporność na niszczące działanie wodoru. Węglik manganu, posiada bowiem tę samą budowę krystaliczną i budowę siatki przestrzennej, co węglik żelaza i tworzy z nim roztwory stałe, nie występując (nawet przy większych zawartościach manganu w stali) jako wolny węglik. Odpada on więc jako pierwiastek stopowy podobnie jak krzem, nikiel i miedź. Chrom znany nam jest jako pierwiastek o trwałych węglkach. Wzrost zawartości chromu wyraźnie podwyższa odporność stali nie tylko na działanie wodoru, lecz również i siarkowodoru, czego nie możemy stwierdzić przy dodatku innych pierwiastków. W stalach, zawierających 2% Cr przesunięta zostaje granica odporności względem stali niestopowej z 400 — 450°C, przy zawartości 5% Cr — do 66°C. Dodatek węgla (przy stałej zawartości chromu) działa w kierunku przeciwnym z powodu powstania nietrwałego węglika żelaza, który dysocjuje przy atakowaniu wodorem. Powstawanie metanu niezdolnego do dyfuzji jest powodem występowania kruchości wodorowej. Wolfram i molibden podwyższają odporność na działanie wodoru w jeszcze większym stopniu niż chrom. Molibden ma jeszcze i tę zaletę, że podwyższa cechy wytrzymałości w podwyższonych temperaturach. Wolfram w ilości 1% przesuwa granicę odporności do 450°C, w ilości 2 % do

500°C. Dodatek molibdenu około 1,8% podwyższa tę granicę do 500°C. Pierwiastki: chrom, wolfram i molibden wzmagają odporność stali w miarę wzrostu dodatku stopowego stopniowo i wyraźnie — ich wpływ polega początkowo na stabilizacji węglika żelaza. Przy pewnej granicznej zawartości pierwiastka w stali, po zniknięciu z osnowy węglika żelaza i pojawieniu się swobodnego węglika danego pierwiastka, odporność na działanie niszczące wodoru staje się zupełna. Wanad, cyrkon, tytan i niob, które należą do bardzo energicznie karbidotwórczych pierwiastków, początkowo wpływają nieznacznie na podniesienie odporności — dopiero po przekroczeniu pewnej zawartości granicznej (zależnej od zawartości węgla w stali) następuje nagły i bardzo wyraźny wzrost odporności. Stale chromowe mają jeszcze tę zaletę, że zachowują się dobrze przy przeróbce plastycznej na gorąco, co jest niezmiernie ważne przy produkcji rur bez szwu sposobem Mannesmanna i na prasach kuźniczych. Zawartość ponad 3% Cr wpływa również wyraźnie na odporność przeciwko utlenianiu. W pewnych warunkach pracy stosuje się dodatek krzemu i glinu, które również podnoszą odporność stali na utlenianie.

Rozwój stali w przemyśle materiałów pędnych

W roku 1920 przerabiano olej mineralny zwykłym sposobem cząstkowej destylacji w temperaturach niżej 450°C. Krakowanie różni się od cząstkowej destylacji tym, że tworzy nowe związki chemiczne (nie występujące w oleju mineralnym) przez stosowanie wyższych ciśnień i temperatur. W związku z rozwojem coraz to nowocześniejszych metod produkcji materiałów pędnych, tworzywa poddawane są coraz to wyższym obciążeniom, narażane na działanie wyższych temperatur, a tym samym i na cięższe warunki korozji chemicznej. W nowoczesnym przemyśle chemicznym materiałów pędnych spotykamy kompleksy autoklawów, rur, przewodów, wentyli i armatur pomocniczych, które składają się na całość w procesie fabrykacyjnym. Sercem całej aparatury są piece - autoklawy, w których odbywa się proces rozszczepienia — dysocjacji. Stal o zawartości 14 — 18% Cr, posiadająca dobrą odporność chemiczną i odporność na zendrowanie, nie była długo stosowana, ponieważ okazała się zbyt kosztowna. Po pewnym czasie występowały w tym wypadku objawy kruchości, szczególnie

w przerwach ruchowych przy ochładzaniu urządzenia do temperatury normalnej, celem przeprowadzenia naprawy i czyszczenia urządzenia. W roku 1928 poraz pierwszy użyto stali chromo-niklowej austenicznej typu 18/8, nie wykazującej wyżej wspomnianej anomalii kruchości; koszty produkcji tej stali były jeszcze wysokie, ale była ona szczególnie odporna przy przerabianiu olejów mineralnych kwaśnych. Rok 1930 przynosi przełom w stosowaniu stali: po przeprowadzeniu prób laboratoryjnych, użyto poraz pierwszy stali chromowej o zawartości 5% Cr i 1% W, nieco później wyprodukowano stal o zawartości 5% Cr i 0,5% Mo.

Odlewy poddawano obróbce cieplnej przez normalizowanie i żarzenie. Molibden usuwał kruchość stali chromowych i chromo - wolframowych. Rozpracowano później cały szereg stali chromowych z zawartością 1—3% Cr i zawartością węgla od 0,1—0,2%, stosując je w stanie żarzonym. Niektóre z tych stali zawierały dodatki chromu i glinu dla zwiększenia odporności na zendrowanie. W latach 1930 — 40, w którym to okresie nastąpił znaczny rozwój przemysłu materiałów pędnych, przyczyniając się do powstawania coraz to większych jednostek przemysłowych, przerabiających kwaśne surowce bogate w siarkę, korozja stała się problemem pierwszoplanowym. Gorące, kwaśne surowce wymagały podwyższenia zawartości chromu w stali. Pierwszym krokiem było zastosowanie stali o zawartości 9% Cr, którą to zawartość ze względów finansowych obniżono do 7%. Obecnie oba te gatunki z dodatkiem molibdenu są tworzywami standartowymi, wykazującymi wielokrotnie wyższą odporność od stali niżej stopowej. Dla celów specjalnych stosuje się stal chromo-niklową austeniczną typu 18/8. Wszystkie gatunki stali obecnie używane posiadają od 0,10—0,30% węgla — podstawowym składnikiem stopowym pozostał chrom i molibden. Wolfram i wanad jako dodatki uzupełniające stosuje się tam, gdzie warunki pracy, jak w procesie uwodorniania węgla, są cięższe.

Skład chemiczny — obróbka plastyczna — obróbka cieplna

Niżej podajemy orientacyjny skład chemiczny stali, używanych w przemyśle produkcji materiałów pędnych, wypuszczonych przez naj-

wiekszy koncern chemiczny I. G. Farbenindustrie. Stale te przeszły próbę praktyczną w okresie szeregu lat, w najtrudniejszych warunkach pracy, jaką jest produkcja benzyny syntetycznej przez uwodornianie węgla według metody Bergiusa.

Tab. 1.
Skład chemiczny stali.

Nr bież.	Gatunek	% C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V
1	N 10	0,19	0,60	0,35	3,00	0,33	0,35	0,80
2	N 9	0,19	0,66	0,35	3,00	—	0,45	0,45
3	N 8	0,19	0,60	0,35	3,00	0,55	0,55	—
4	N 6	0,15	0,60	0,35	6,25	—	0,35	0,15
5	N 5	0,10	0,60	0,35	3,00	—	0,35	—
6	N 3	0,25	0,60	0,35	1,20	—	0,35	—
7	N 2	0,18	0,60	0,35	1,20	—	—	0,45
8	N 1	0,28	0,80	0,35	3,00	—	—	—
9	D 3	0,18	0,60	0,35	1,20	—	—	0,25
10	D 2	0,18	0,60	0,35	1,20	—	—	—
11	D 1	0,18	0,60	0,35	—	—	0,25	—
12	18—8	max. 0,10	0,60	0,60	18-20	—	8—10	—

Stosujemy je z wielkim powodzeniem również w aparaturach pracujących w łagodniejszych warunkach przy procesie krakowania, procesie „Fischera-Tropscha“, destylacji cząstkowej itp., to znaczy wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z korozją chemiczną, wodorową, siarkowodorową, w temperaturach wysokich, przy zastosowaniu bardzo wysokich ciśnień. Stale podano w kolejności ich odporności chemicznej, przy czym stal N 10 jest gatunkiem najbardziej odpornym na niszczące działanie wodoru. Gatunek N6 z zawartością 6% Cr posiada najwyższą odporność na działanie siarkowodoru, mniejszą natomiast na działanie wodoru. Dobór gatunku zależy oczywiście od pracy danej części składowej urządzenia. Brak miejsca i zbyt wielka trudność tego zagadnienia nie pozwala na przytoczenie przykładów wyboru gatunku stali. Wybór ten musi być dokonany z największą starannością po bardzo dokładnym przestudiowaniu warunków pracy danej części konstrukcyjnej. Powierzchnowe traktowanie tego wyboru może być brzemienne w skutki. Gatunek 18/8 (nr bież. 12) podano tylko dla uzupełnienia tabeli — jest najlepszy, stosowany jest jednak przez wzgląd na kosztą jedynie w wyjątkowych wypadkach.

Tab. 2.
Obróbka plastyczna i ciepła stali z tab. 1.

Gatunek	K u ć	Żarzyć	Żarzenie normaliz.	Hartowanie — studzenie	Odpuszczanie
N 10	1150 — 900	760 — 780	940 — 960	950 — 1000 pow. lub woda	550 — 650
N 9	1150 — 900	760 — 780	920 — 940	950 — 1005 pow. lub woda 980 — 1020 pow.	550 — 650
N 8	1150 — 900	760 — 780	920 — 940	950 — 1000 pow. lub woda 980 — 1020 pow.	550 — 650
N 6	1100 — 900	780 — 800	940 — 960	950 — 980 pow. lub woda	550 — 650
N 5	1100 — 900	760 — 780	920 — 940	950 — 1000 pow. lub woda	550 — 650
N 3	1100 — 850	720 — 740	900 — 920	920 — 940 olej lub woda	550 — 650
N 2	1100 — 850	720 — 740	900 — 920	920 — 940 olej lub woda	550 — 650
N 1	1100 — 900	760 — 780	920 — 940	950 — 1000 olej lub pow.	550 — 650
D 3	1100 — 850	720 — 740	900 — 920	920 — 940 olej lub woda	550 — 650
D 2	1100 — 850	720 — 740	900 — 920	920 — 930 olej lub woda	550 — 650
D 1	1100 — 850	680 — 700	880 — 900	900 — 930 woda	—
18 — 8	1150 — 950	—	—	1050 — 1080 woda	—

Stali 18/8 typu austenitycznego nie poddaje się żarzeniu zwiększającemu, żarzeniu normalizującemu i odpuszczaniu — używamy ją dla nadania jej najlepszej odporności na korozję chemiczną wyłącznie w stanie hartowanym. Przeróbka plastyczna stali na gorąco przez kucie i walcowanie nie sprawia, przy uwzględnieniu wyżej podanych temperatur, większych trudności. Przy gatunkach wyżej stopowych należy zwrócić uwagę na wolne chłodzenie po

ukończeniu przeróbki plastycznej ze względu na możliwość powstawania pęknięć naprężeniowych, które zwłaszcza przy wymiarach większych mogą prowadzić do poważnych strat finansowych. Autoklawy o grubości ścianki do 200 mm, w których odbywa się uwodornianie, o wadze 100 t i więcej, przy ciężarach wlewków do 300 t kuje się bez szwu na trzpieniu — proces kucia wymaga dużo zręczności i doświadczenia. Przy ciśnieniach do 35 atm. pro-

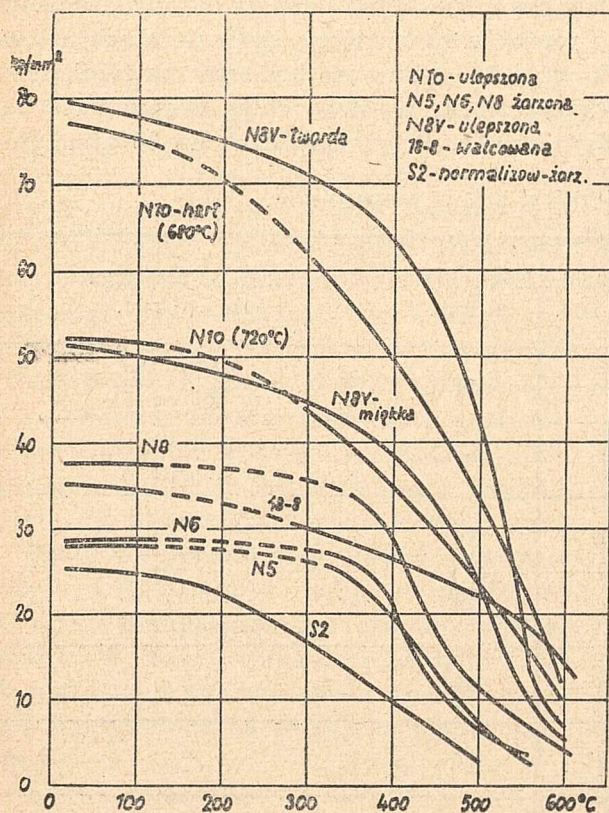
Tab. 3. Własności mechaniczne w stanie ulepszonym.

Gatunek	Obróbka cieplna ulepszona	Granica płynności kg/mm ² min.	Wytrzymałość kg/mm ²	Wydłużenie A ₅ % min.	Przewężenie % min.	Udarność Mesnager mkg/cm ² min.
N 10	powietrze	50	70 — 85	14	40	wzdłuż 8 w poprzek 5
	olej	55	80 — 95	14	40	wzdłuż 10 w poprzek 6
N 9	powietrze	50	70 — 85	14	40	wzdłuż 10 w poprzek 5
	olej	55	80 — 95	14	40	wzdłuż 10 w poprzek 5
N 8	powietrze	45	65 — 80	18	40	8
N 6	powietrze (żarz. 730°)	35	60 — 75	18	45	—
N 5	olej	35	min. 50	22	45	—
N 3	olej	40	60 — 70	15	45	5
N 2	olej	40	60 — 70	18	45	5

dukuje się takie autoklawy w stanie spawnym — przy ciśnieniach wyższych — bez szwu. Proces normalizowania po kuciu bywa stosowany zwykle przy wymiarach małych. Obróbka cieplna przez hartowanie i odpuszczanie musi być przeprowadzona z wielką starannością przy uwzględnieniu odpowiedniej szybkości studzenia dla uzyskania właściwych cech wytrzymałości w granicy pełzania i odporności chemicznej w podwyższonych temperaturach.

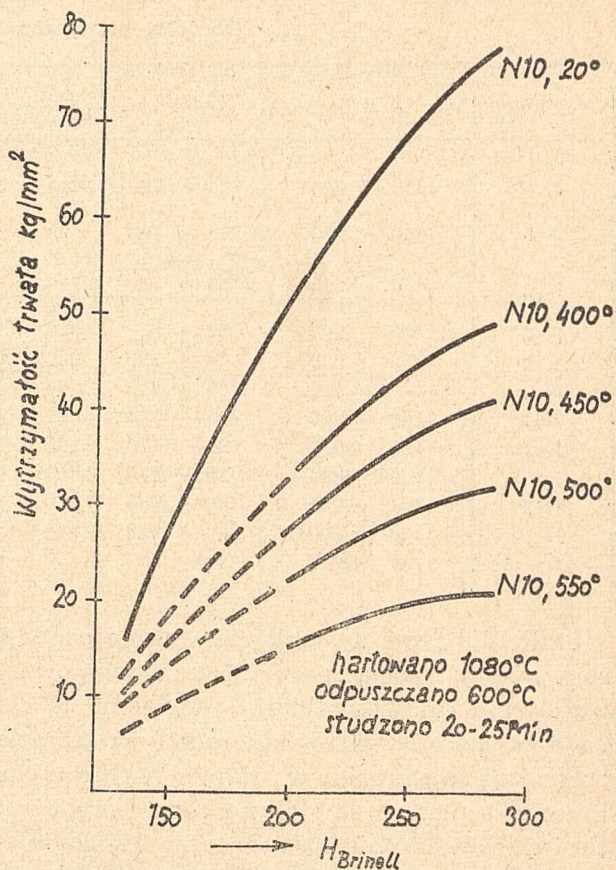
Cechy wytrzymałości

Rozwiązanie problemów konstrukcyjnych i zagadnień wytrzymałości przy poszczególnych częściach składowych urządzenia chemicznego, które narażone jest na cały szereg zmian strukturalnych i prób wytrzymałości w czasie pracy w podwyższonych temperaturach, należy do najtrudniejszych zadań konstruktora i materiałoznawcy. Laboratorium badania wytrzymałości jest w stanie zbadać tylko własności na próbkach małych wymiarów bez odtworzenia warunków pracy, jakim materiał będzie poddany w okresie dłuższym. Części konstrukcyjne du-



Rys. 1

Granica płynności wzgl. wytrzymałość trwała niektórych stali zestawionych w tabeli 1 (w temp. pokojowej badano granicę 0,2%, między 300—400°C granicę 0,2% w próbce 3-dniowej, ponad 400°C oznaczono wytrzymałość trwałą 0,5% trwałego wydłużenia na rok mierzoną w 1000—1100 godzinie).



Rys. 2

Wytrzymałość trwała i twardość Brinella stali N 10 w różnych temperaturach.

zych wymiarów posiadają, jak wiadomo, inne własności i rozkład naprężeń niż próbka laboratoryjna. Mimo to musimy znać własności poszczególnych gatunków stali, aby konstruktor mógł odpowiednio operować przy konstruktywnym rozwiązaniu urządzenia. Nie możemy tu stosować małych współczynników bezpieczeństwa, jak przy zwyczajnych konstrukcjach stalowych lecz musimy ten współczynnik zwiększyć wielokrotnie, chcąc zabezpieczyć przed katastrofą całe urządzenie fabryczne i personel obsługujący. Niżej podajemy cechy wytrzymałości dla najważniejszych gatunków wymienionych w tabeli I. Własności mechaniczne w niżej podanej tabeli odnoszą się do próbek ulepszonych średnicy do 50 mm.

Własności mechaniczne w podwyższonych temperaturach, z których granica płynności i wytrzymałość trwała są cechami najważniejszymi dla konstruktora, zestawiliśmy w rys. 1 i 2. Własności te należy uważać za orientacyjne, gdyż cechy te zależą w dużym stopniu od składu chemicznego stali, sposobu wytopienia, w szczególności od obróbki cieplnej i wymiaru.

Summary

Problems of steel for the constructions used in the production of fuel materials are considered including:

corrosion, structure and resistance changes, heat and plastic treatment, methods and conditions of the work.

Better understanding of the above problems facilitates the choice of the suitable steel material.

Bakterie niszczące beton i żelazo

J. Grębski

1. Wstęp

Na pierwszy rzut oka wydaje się rzeczą oczywistą, że tego rodzaju budowle jak betonowe kanały ściekowe i betonowe wieże chłodnicze oraz podziemne przewody żeliwne i stalowe mogą służyć w ciągu bardzo długiego okresu czasu bez zniszczenia. Tymczasem czas ich trwania i użyteczności skraca się niekiedy do kilku lat, a nawet w specjalnych warunkach do 1 roku, skutkiem działania bakterii.

W ostatnich latach wykonano poważną ilość prac dotyczących tego zagadnienia. Wiemy już dzisiaj jakie drobnoustroje są za to odpowiedzialne oraz przeważnie znamy ich niszczący sposób działania. Dalszym zagadnieniem jest znalezienie i zastosowanie odpowiednich środków ochronnych.

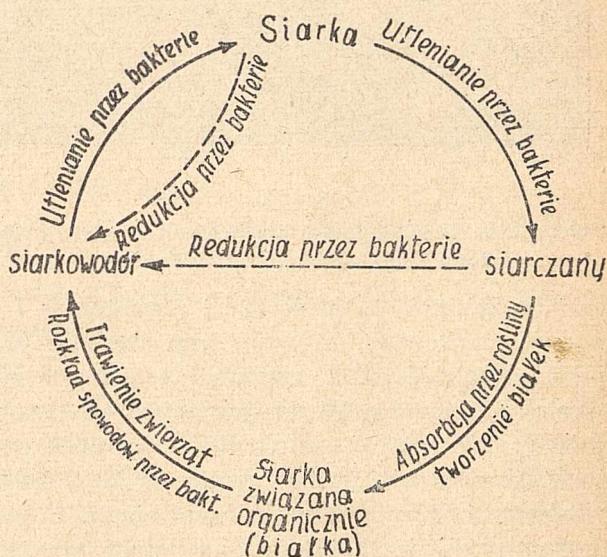
2. Obieg siarki w przyrodzie

Wszystkie organizmy pobierają w swoich procesach życiowych siarkę względnie jej związki z otoczenia i z tego powodu odgrywają ważną rolę w obiegu siarki w przyrodzie. Trzeba tu rozpatrzeć nieco szerzej czynności życiowe niektórych mikroorganizmów, ponieważ ich zgubne działanie na beton lub żelazo nie jest wywołane jakąś anormalnością ich rozwoju, lecz jedynie zmianą w ich zwykłym otoczeniu wywołaną przez wprowadzenie w to otoczenie betonu względnie żelaza.

Rys. 1 przedstawia schematycznie obieg siarki w przyrodzie. Zaczynając od dołu widzimy, że złożone organiczne związki siarki zawarte w roślinach, rozkładają się przez działanie bakterii, względnie skutkiem trawienia zwierząt, w wyniku czego powstaje siarkowodor. Siarkowodor następnie utlenia się, dając najpierw wolną siarkę a dalej siarczany. Siarczany są przyswajane przez rośliny, które budują z nich białka, zawierające siarkę.

W pewnych okolicznościach, bardzo ważnych dla korozji żelaza, siarczany i siarka mogą być redukowane bezpośrednio do siarkowodoru przez pewną grupę bakterii anaerobowych. Utle-

nianie siarki do siarczanów powoduje grupa bakterii aerobowych zwanych *Thiobacilli*, których dwa gatunki noszą nazwy: *Thioba-*



Rys. 1

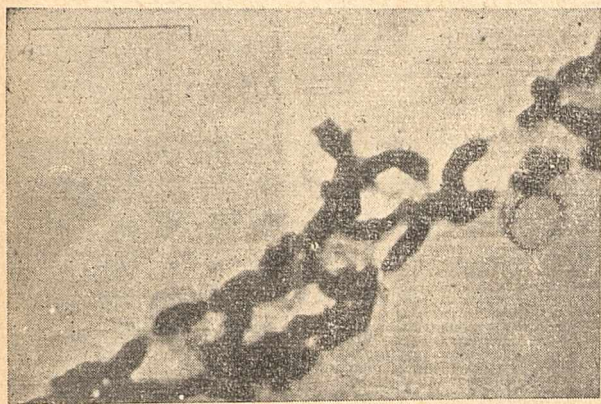
Obieg siarki w przyrodzie.

cillus thioparus i *Thiobacillus thiooxidans*. Bakterie te są przyczyną korozji betonu i są do siebie podobne pod tym względem, że mogą utleniać tiosiarczany (które często występują w glebach) oraz siarkę do siarczanów. Ale *Th. thioparus* rozwija się w środowisku alkalicznym ($pH = 8,5$), podczas gdy *Th. thiooxidans* może żyć tylko w środowisku kwaśnym ($pH = 6,5$ względnie mniej). Różnica ta ma wielkie znaczenie dla zrozumienia procesu korozji betonu.

Istnieją inne bakterie w glebie, które mogą utleniać tiosiarczany (lecz nie siarkę) do wielotlionianów i siarczanów nawet w środowisku bardziej alkalicznym ($pH = 10$), niż to czyni *Th. thioparus*. Te bakterie także biorą udział w korozji betonu.

Th. thiooxidans (rys. 2) jest jednym ze stworzeń najbardziej godnych uwagi, a w pewnym sensie może najdziwniejszą żywą istotą. Bakteria ta może żyć w całkowicie nieorganicznym

środowisku, a więc nie tylko może ale i musi całkowicie syntezować swój skomplikowany układ witamin, enzymów i protoplazmy z dwutlenku węgla, wody oraz soli mineralnych. Po-



Rys. 2

Thiobacillus thiooxidans, który wywołuje korozję betonu. Powiększenie 15.700-krotne.

za tym bakteria ta może żyć i wzrastać w 70% kwasie siarkowym, który w tym stężeniu jest przecież zabójczy dla ogromnej większości żywych organizmów. W sprzyjających okolicznościach *Th. thiooxidans* może wytworzyć z siarki i soli mineralnych 10% kwas siarkowy i może żyć w dalszym ciągu. Łatwo zrozumieć, że jeżeli taki drobnoustrój znajdzie dogodne warunki dla swego rozwoju na betonie, musi on spowodować szybkie zniszczenie podłoża skutkiem swych czynności życiowych. W glebie natomiast istnieje zwykle dużo substancji, które zobojętniają kwasy. Wytworzone przez bakterie siarczany są łatwo przyswajalne przez rośliny. W dodatku bakteria ta pomaga przetwarzać nierozpuszczalne fosforany zawarte w glebie w postać rozpuszczalną, a więc zwiększa ona urodzajność gleby.

Bakterie redukujące siarczany są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie i można je znaleźć praktycznie w każdym typie gleby. Są one przyczyną barwy Morza Czarnego, ponieważ wytwarzają czarny siarczek żelazawy. Wywołują również przykry zapach kanałów holenderskich. Obok zatoki Walvis w Południowej Afryce istnieje wielka przestrzeń błota długości 360 km i szerokości 46 km, która okresowo wydziela wielką ilość siarkowodoru, powodującego dużą śmiertelność ryb. Bakterie te występują również w domach w Kalifornii, wywołując czernienie farb oraz srebrnych przedmiotów. Zanieczyszczają one gaz ścielny i powodują szkodli-

wą zawartość siarki w ropie naftowej. Najbardziej wreszcie nieoczekiwanym zjawiskiem jest to, że są one także istotną przyczyną beztlenowej korozji rur żeliwnych i stalowych zakopanych w ziemi.

3. Korozja betonu

Beton jest mieszaniną piasku, żwiru oraz (po związaniu) uwodnionych związków cementu. Piasku i żwiru można nie brać pod uwagę, ponieważ stanowią materiał obojętny, nie ulegający działaniu kwasów. Zaprawa, świeżo zrobiona z wodą, ma odczyn silnie alkaliczny ($p_H = 11 - 12,5$), ze względu na uwolniony wodorotlenek wapnia. Po wystawieniu na działanie powietrza beton pochłania CO_2 , tworzy się węglan wapniowy $CaCO_3$, który w obecności wilgoci atmosferycznej przemienia się stopniowo w kwaśny węglan wapniowy $Ca(HCO_3)_2$. Z czasem ustala się lekki odczyn alkaliczny ($p_H = 8,4$).

Korozja betonowych kanałów ściekowych była szczegółowo badana przez C. D. Parkera (Mealbourne, Australia). (C. D. Parker, „The Corrosion of Concrete“ The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science Vol. 23, 81 — 98 oraz „Species of Sulphur Bacteria associated with the Corrosion of Concrete“ Nature, March 29, 1948 p. 439). Korozja zachodzi ponad zwierciadłem cieczy, tam bowiem beton jest wystawiony na działanie siarkowodoru, który wydziela się ze ścieków. Większa część tego siarkowodoru powstaje jako wynik działania bakterii redukujących siarczany nieorganiczne, zawarte w ściekach. Siarkowódór jest tu istotnym czynnikiem w procesie korozji; gdy go nie ma korozja nie zachodzi. W początkowym stadium korozji tworzy się biały osad siarczanu wapnia, który stopniowo zluszcza się miejscami.

W tym okresie powierzchnia betonu jest lekko kwaśna ($p_H = 6,5$). Następnie odczyn kwaśny silnie wzrasta, a beton zaczyna się rozpadać na wielkie bryły miękkiego materiału, zawierającego żwir i piasek.

W różnych okresach tego procesu Parker wyodrębnił 3 typy bakterii:

a) różnorodne grupy bakterii, zdolne utleniać tiosiarczany do wielotlionianów i siarczanów w środowisku silnie alkalicznym ($p_H = 10$).

b) gatunki dokładnie przypominające *Th. thioparus* ($p_H = 8,5$).

c) gatunek bardzo podobny do *Th. thiooxidans*, nazwany przez niego *Th. concretivorus*.

Trzeba dodać, że *Parker*, wystawiając wyjałowione bloki betonu na działanie atmosfery siarkowodoru, uzyskał dowód doświadczalny, że tiosiarczany, wielotioniany a również i wolna siarka tworzą się podczas przebiegu niebiologicznych reakcji chemicznych.

Łącząc wnioski otrzymane za pomocą badań mikrobiologicznych i chemicznych, *Parker* wyjaśnia cały proces korozji betonu w sposób następujący:

a) alkaliczna powierzchnia betonu ponad ściekami jest wystawiona na chemiczne działanie CO_2 i H_2S . Dwutlenek węgla stopniowo zmniejsza wartość p_{H} do 8,4, a siarkowódór w reakcjach chemicznych tworzy tiosiarczany i wielotioniany, skutkiem czego beton staje się prawie obojętny ($p_{\text{H}} = 7,5$).

b) w początkowych fazach tego połączonego chemicznego działania, gdy alkaliczność jest jeszcze wysoka ($p_{\text{H}} = 10$), pierwsza grupa bakterii zaczyna się rozwijać i powoli utlenia tiosiarczany do wielotionianów i siarczków.

c) skoro p_{H} spadnie do wartości poniżej 9, głównie wskutek działania chemicznego CO_2 i H_2S , bakteria *Th. thioparus* znajduje odpowiednie warunki dla swego wzrostu i szybko utlenia tiosiarczany do siarczanów, wielotionianów i wolnej siarki, powodując jednocześnie spadek wartości p_{H} poniżej 5.

d) siarka znajduje się teraz w dostatecznej ilości i w tym okresie zaczyna działać *Th. concretivorus*. Bakteria ta rozmnaża się gwałtownie i utlenia siarkę do kwasu siarkowego. Kiedy stężenie kwasu osiągnie pewną wartość, powstaje więcej siarki na drodze czysto chemicznej i zapewnia dopływ siarki dla tych bakterii, które przemieniają kwas siarkowy. W ten sposób stężenie kwasu wzrasta, dochodząc do 50% i beton się rozpada.

Można zadać pytanie, czemu się tak dzieje, że odpowiednie drobnoustroje, biorące udział w tym skomplikowanym procesie, zaczynają działać we właściwym czasie oraz dlaczego proces ten właśnie tak przebiega? Wyjaśniamy to w ten sposób:

a) Bardzo dużo bakterii znajduje się na cząsteczkach kurzu, zawieszonych w powietrzu, które dostają się do kanałów.

b) Inne bakterie osadzają się na ścianach kanału skutkiem rozpryskiwania się płynących ścieków, zawierających bardzo różnorodną i obfitą mikroflorę.

c) Te bakterie, które dostaną się na beton ponad zwierciadło cieczy, znajdują się od razu w prawie całkowicie nieorganicznym środowisku, zawierającym obfity zapas związków siarki. Tylko te gatunki bakterii, które wytrzymują specjalne warunki, będą zdolne do przetrwania.

d) Większość drobnoustrojów potrzebuje organicznych substancji dla swego rozwoju i bez nich szybko zamiera. Pozostaje w ten sposób pole dla rozwoju rozmaitych typów *Thiobacilli*, które mogą żyć na nieorganicznym podłożu i rozmnażać się, gdy warunki zmieniają się na dogodne.

e) Betonowy kanał ściekowy, posiadający atmosferę siarkowodoru, wybiera niejako swoją własną mikroflorę i sam prowadzi do swego zniszczenia.

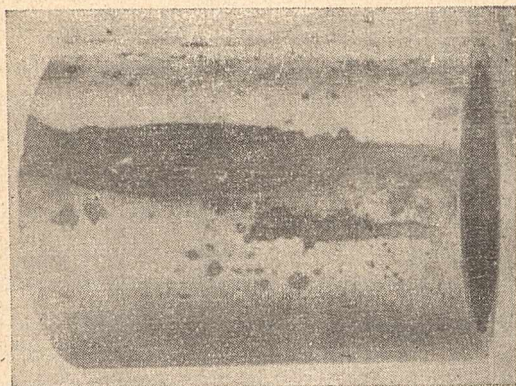
C. B. Taylor i G. H. Hutchinson opisali niedawno jeszcze bardziej uderzający przypadek korozji betonu, wywołanej przez bakterie (C. B. Taylor i G. H. Hutchinson „Corrosion of Concrete caused by Sulphur-oxidizing Bacteria“ J. of the Soc. of Chem. Industry, February 1947). Wnętrze dwóch ogromnych wież chłodniczych, wykonanych z betonu, zostało silnie uszkodzone. Po zbadaniu przyczyny tej korozji i wyodrębnieniu niszczących bakterii okazało się, że są one identyczne z tymi, które opisał *Parker*. W tym wypadku można było zapobiec korozji przez usunięcie siarkowodoru z wody do chłodzenia. Ale wydaje się, że to nie jest ani łatwa ani tania metoda. Jako inny środek ochrony proponowano wyjałowienie wody krążącej w wieżach chłodniczych. Sposób ten jednak nie może być stosowany w przypadku betonowych kanałów ściekowych. Najlepszym może sposobem walki z tego rodzaju korozją byłoby znalezienie substancji, które dodane do betonu stanowiłyby truciznę dla bakterii, powodujących korozję.

4. Korozja żelaza i stali

Korozję zewnętrznej powierzchni rur żelaznych zakopanych w ziemi mogą wywołać różne czynniki: kwasy, prądy błędzące ze źle izolowanych instalacji elektrycznych, częściowo działanie powietrza, wysokie stężenie soli itp.

Dość rozpowszechnionym i niebezpiecznym rodzajem korozji występującym w niektórych częściach naszego kraju jest korozja, która zachodzi w glinach, pociętych żyłami wodnymi oraz w błotnistych glebach, gdzie powietrze nie ma dostępu. W niektórych wypadkach korozja jest tak znaczna, że już po upływie kilku lat zachodzi konieczność wymiany rur. W skrajnym przypadku, jaki zdarzył się niedawno w Anglii, już po upływie roku 37 km rurociągu, biegnącego przez gliniaste gleby, musiano wymienić kosztem 40.000 funtów.

Zagadnienie to jest więc poważne z ekonomicznego punktu widzenia, zwłaszcza jeśli uwzględnić straty, spowodowane przerwami w działaniu rurociągów.



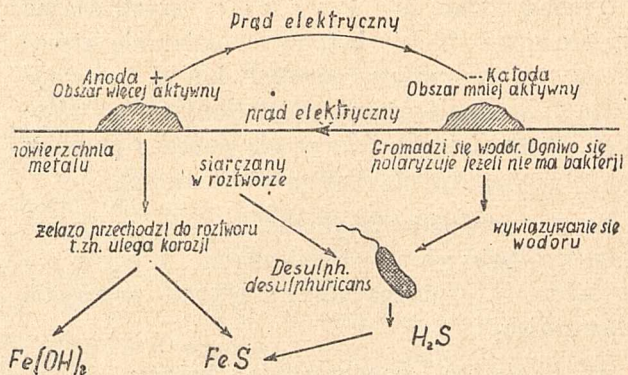
Rys. 3.

Żeliwna rura zniszczonej korozją wywołaną przez bakterie. Znajdowała się ona 6 lat w gliniastej glebie.

Rys. 3 przedstawia charakterystyczny przykład beztlenowej korozji żeliwnej rury, która znajdowała się pod ziemią w glinie około 6 lat. Zewnętrzna warstwa materiału rury została usunięta na tokarni, aby lepiej uwidocznić korozyjne zniszczenia. W miejscach, gdzie spostrzegamy ciemne plamy, żelazo, zawierające 3--4% węgla, zostało rozpuszczone; pozostała substancja składa się głównie z grafitu. Jest ona dość miękka i daje się krajać nożem. Zjawisko to nosi nazwę grafityzacji.

Do roku 1934 nie było zadowalającego wyjaśnienia tego typu korozji. Normalnie korozja żelaza i stali nie zachodzi w roztworach obojętnych bez dostępu tlenu. Korozja jest procesem elektrochemicznym: jeżeli metal jest zanurzony w roztworze, powstają lokalne ogniwa. Miejsce bardziej aktywne staje się anodą a mniej aktywne katodą (rys. 4). W tych warunkach wodór wydzielany na katodzie, a me-

tal przechodzi do roztworu (tzn. podlega korozji) na anodzie. Jeżeli nie ma dostępu tlenu, proces szybko się kończy, ponieważ na kato-



Rys. 4

Schemat reakcji zachodzących przy mikrobiologicznej korozji żelaza.

dzie gromadzi się wodór: ogniwo ulega polaryzacji i korozja ustaje. W glebach gliniastych i błotnistych korozja jednak przebiega w sposób bardzo widoczny w nieobecności tlenu. Wytworzony na katodzie wodór jest więc usuwany w jakiś inny sposób.

5. Bakterie redukujące siarczany

Nie było to przypadkiem, że holenderski uczonec von Wolzogen Kühn w 1934 roku wysunął przypuszczenie, że istnieje związek pomiędzy bakteriami, a tą beztlenową korozją. Wytwarzanie się bowiem na wielką skalę siarkowodoru w kanałach holenderskich zwróciło już uwagę mikrobiologa Beijerincka, który w 1895 roku opisał odpowiednie bakterie, jako ruchliwe przecinkowce, zdolne do redukcji siarczanów do siarczków. Inny Holender, van Deldén, wyodrębnił te mikroorganizmy jako czystą kulturę w r. 1903, a Baars zbadał w r. 1930 własności tych bakterii bardzo szczegółowo.

Von Wolzogen Kühn zauważył, że szernienie gliny występuje często w pobliżu skorodowanych rur. Również często można było zaobserwować czarną skorupę siarczku żelazowego na zaatakowanych częściach rurociągów. Było to dla niego wskazówką, gdzie szukać wyjaśnienia niezrozumiałego mechanizmu beztlenowej korozji żelaza. Uczony ten przypuszczał, że wodór wydzielający się na katodzie jest usuwany działaniem bakterii, które wytwarzają H_2S (p. rys. 4). Bakterie te wywołują redukcję siarczanów za pomocą wodoru, wydzielającego

się na katodzie. W ten sposób zapobiegają polaryzacji i powodują, że korozja posuwa się dalej. Uczony ten przedstawił bardzo przekonujące dowody na poparcie swej hipotezy, którą potwierdzili inni badacze.

H. J. Bunker wykonał np. bardzo ważne doświadczenie, potwierdzające powyższą teorię (H. J. Bunker, „Microbiological Experiments in Anaerobic Corrosion“ J. Soc. of Chem. Industry, March 1939). Umieszczał on próbki żeliwa i stali w środowisku, zawierającym siarczany i mleczany. W takich warunkach łatwo rozwijają się bakterie redukujące siarczany. W czystej pożywce, zupełnie bez dostępu powietrza, korozja nie zachodziła. Jeżeli jednak taką pożywkę zaszczerpiono bakteriami redukującymi siarczany, powstawały nadżerki w metalu, który pokrywał się warstwą siarczku i wykazywał wszystkie charakterystyczne oznaki korozji, zachodzącej w ciężkich glinach. W ściśle więc kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, bez komplikujących czynników, które występują w glebie, bakterie te są zdolne wywołać ten sam szczególny typ korozji, znanej pod nazwą „mikrobiologiczna korozja beztlenowa“.

Do roku 1930 sądzono, że istnieją 3 typy bakterii redukujących siarczany:

- a) bakterie żyjące w roztworach soli,
- b) bakterie żyjące w roztworach nie zawierających soli,
- c) bakterie rozmnażające się w wyższej temperaturze.

Baars jednak wykazał, że te 3 różne gatunki mogą przechodzić jeden w drugi drogą stopniowej aklimatyzacji. Baars zdołał zmusić te bakterie, które rozwijają się w zwykłej temperaturze do wzrostu w temperaturze podwyższonej (55°) oraz te gatunki, które rozmnażają się w roztworach soli do rozwoju w roztworach pozbawionych soli i odwrotnie. Baars uważa te 3 typy za odmiany jednego gatunku *Vibrio desulphuricans*. Ponieważ jednak od tego czasu wyodrębniono różne inne odmiany, za prawdopodobne należy uważać istnienie kilku gatunków tych bakterii. Jedne np. nie mogą żyć w temperaturze powyżej 37°, dla innych środowisko, w którym się rozmnażają, musi zawierać sole itp.

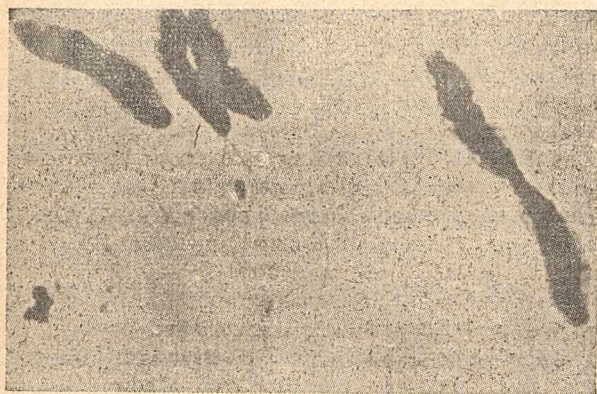
W r. 1947 Zo Bell badał różne typy drobnoustrojów związanych z ropą naftową. Zebrał on szereg dowodów na to, że bakterie, redukujące siarczany biorą również udział w tworzeniu się pokładów ropy (C. E. Zo Bell „Bacterial Re-

lease of Oil from Oil - Bearing Materials“ World Oil, August 25 i September 1, 1947). Pewne gatunki tych bakterii mogą atakować węglowodory ropy naftowej. Zo Bell nazwał *Desulphovibrio hydrocarbonoclasticus* („rozszerpiającymi węglowodory“) te bakterie, które żyją w czystej wodzie te zaś, które żyją w roztworach — *Desulphovibrio halo hydrocarbonoclasticus*. Badacz ten stwierdził również, że pewne odmiany drobnoustrojów mają pożyteczną własność wydzielania ropy z pokładów ropodajnych. Jego zdaniem bakterii tych można użyć dla uzyskania ogromnych ilości ropy naftowej, która pozostała jeszcze w już wyczerpanych pokładach.

Rys. 5 przedstawia mikrofotografię, uzyskaną za pomocą mikroskopu elektronowego, pewnej odmiany bakterii, wyodrębnionej z Wealden Clay w temperaturze 30°. Komórki są lekko zakrzywione, każda posiada charakterystyczny biczyk na jednym końcu swego ciała. Odmiany, które rozwijają się w zwykłej temperaturze, są bardzo ruchliwe, wykonywują szybkie postępowe ruchy naprzód i w tył, czasem kręcą się w kółko i przedstawiają bardzo zajmujący widok w mikroskopie zwykłym, a zwłaszcza w ultramikroskopie. Bakterie termofilowe (rys. 6) różnią się znacznie od poprzednich. Komórki są znacznie większe i posiadają kilka biczyków, rozrzuconych w różnych punktach ciała komórki. Są one także ruchliwe, ale poruszają się w inny sposób: nie mają szybkich postępowych ruchów, lecz kręcą się w kółko oraz obracają naokoło swej podłużnej osi. Normalnie przyjmuje się, że różnica w ruchach bakterii jest spowodowana różną ilością i rozmieszczeniem biczyków. Zakłada się przecież, że biczyki są przyczyną ruchów bakterii. Ostatnio jednak Piper z Pretorii w Południowej Afryce ogłosił poniekąd fantastyczną dla mikrobiologów wiadomość, popartą poważnymi dowodami, że biczyki są skutkiem, a nie przyczyną ruchów. Inni badacze podjęli polemikę w tej sprawie i zagadnienie pozostaje nadal nierozstrzygnięte.

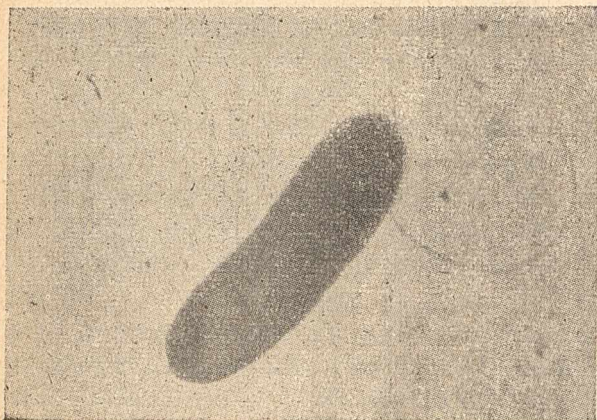
Najbardziej zdumiewające odkrycia w dziedzinie wiedzy o bakteriach redukujących siarczany, wykazały badania dwóch amerykańskich uczonych Starkeya i Wighta. Badacze ci dowodzą, że zanieczyszczone kultury bakterii, redukujących siarczany, są zdolne żyć w środowisku całkowicie nieorga-

Dwie różne odmiany bakterii redukujących siarczany,
Desulphovibrio desulphuricans:



Rys. 5

Bakterie wydrebnione z gleby Wealden Clay, żyjące w 35°. Na końcu komórki widać charakterystyczny biczek. Powiększenie 12.800-krotne.



Rys. 6

Bakteria termofilowa, wydzielona z gleby ogrodowej, żyjąca w 55°. Różni się znacznie od bakterii z rys. 5. Komórka jej jest większa i posiada kilka biczków, umieszczonych w rozmaitych miejscach ciała. Powiększenie 18.000 - krotne.

nicznym. Uczni ci stwierdzają jednak, że wyniki ich nie są całkowicie zadowalające, ponieważ użyte do doświadczeń kultury bakterii były zanieczyszczone. K. R. Butlin i M. E. Adams potwierdzili wnioski, uzyskane przez Starkaya i Wighta. (K. R. Butlin i M. E. Adams, Nature, August 2, 1947, 154). Specjalne środki ostrożności zostały zastosowane, aby usunąć wszelkie ślady organicznych substancji ze środowiska, w którym miały wzrastać bakterie. Kultury bakterii pozostawały czyste w czasie wszystkich doświadczeń. Środowisko zawierało: siarczany i fosforany, NaHCO_3 jako jedyne źródło węgla, NH_4Cl i zwykły ga-

zowy wodór. Istotną „pożywką” jest tu właśnie wodór. Jego utlenianie dostarcza energii, potrzebnej do wzrostu bakterii i do redukcji siarczanów do siarczków. Wodoru niekoniecznie trzeba dostarczyć w stanie wolnym: może być wytworzony *in vitro* przez zanurzenie metalicznego żelaza w roztworze soli mineralnych. Istotnie zachodzi wzrost bakterii i redukcja siarczanów, jeżeli żelazny pręt względnie sproszkowane żelazo zanurzyć do zakażonego tymi bakteriami roztworu soli mineralnych. Te doświadczenia potwierdzają przypuszczenie, że bakterie redukujące siarczany są aktywnym czynnikiem w procesie katodowej depolaryzacji, występującej w beztlenowej korozji zakopanych rur żelaznych.

6. Metody ochronne

Proponowane są różne metody ochrony rur, przechodzących przez gleby, w których zachodzi tego rodzaju korozja, nie ma jednak dotychczas zadowalających sposobów walki z tym zjawiskiem. Wydaje się, że najlepszym sposobem ochrony jest pokrycie rur warstwą bitumiczną grubości 10 mm. Jeszcze lepiej jest, gdy powłoka bitumiczna zawiera w sobie mikrozest, jako obojętny materiał wiążący.

Inną metodą ochrony jest otoczenie całej rury warstwą żwiru grubości 22 — 25 cm. Celem tego zabiegu jest zapewnienie zewnętrznej ścianie rury warunków aerobowych skutkiem obecności powietrza zawartego między ziarenkami żwiru. W ten sposób zapobiegamy rozwojowi bakterii redukujących siarczany, które mogą się rozwijać tylko w środowisku beztlenowym.

Najbardziej obiecującą metodą walki z tą korozją jest może tzw. „ochrona katodowa”. Sztaby metali takich jak cynk lub magnez są przykładane do zakopanego przewodu rurowego. Korozja przenosi się na te sztaby cynkowe lub magnezowe, które działają jako anoda. Takie sztaby można znacznie łatwiej i taniej wymienić.

Poza tym istnieją propozycje stosowania rur z cementu azbestowego względnie z mas plastycznych.

Idealnym rozwiązaniem byłoby znalezienie stopów żelaza, odpornych na tego rodzaju szkodliwe działanie bakterii.

Opracowano na podstawie artykułu K. R. Butlina „Bacteria that destroys Concrete and Steel” Discovery 9, 151-5 (1948).

Summary

A mechanism of bacterial corrosion of concrete and iron is presented and some means of preventing it are suggested.

The corrosion of concrete is a result of a chain process carried out by a few species of sulphur bacteria. The reduction of organic sulphur compounds to hydrogen sulfide is performed by anaerobic bacteria. The evolved H_2S comes into reaction with the components

of concrete and the resulted compounds are gradually oxidized to sulphuric acid by different aerobic bacteria. Sulphuric acid is responsible for the damage of concrete.

The mechanism of bacterial corrosion of iron is a different one. An electric cell is produced when an iron tube is placed in the soil solution. Bacteria reducing the sulphur compounds take up the generated hydrogen, keeping active an electric element.

Uwagi do wyników planu trzyletniego w przemyśle chemicznym

M. Zdarzyński-Hermanowski

21 grudnia 1949 r., w dniu urodzin Generalissimusa J. Stalina, przemysł chemiczny wykonał Plan trzyletni.

Wydarzenie to nie wywołało wówczas poważniejszego oddźwięku w prasie, gdyż w dniu tym powszechna uwaga skupiona była na dziejach i osobie Wodza proletariatu międzynarodowego.

Dzisiaj, gdy znamy — wprawdzie jeszcze niekompletne — wyniki końcowe wykonania Planu trzyletniego, można już przeprowadzić próbę oceny prac i osiągnięć przemysłu chemicznego w realizacji Planu Odbudowy Gospodarczej.

Na wstępie musimy się zastrzec, że, mówiąc o Planie Trzyletnim przemysłu chemicznego, mieć będziemy na myśli plan ten w postaci skorygowanej dostosowanej do obecnego składu przedsiębiorstw i wytwórni, podporządkowanych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego. Wiadomo bowiem, że w okresie od r. 1947 szereg zakładów wyłączono z przemysłu chemicznego, pewną zaś ilość przydzielono z innych przemysłów. Zaznaczyć należy, że uwzględniono przy tym uporządkowany poziom cen i klasyfikację półproduktów typowych.

Plan trzyletni chemii w ostatecznej zatwierdzonej przez Ministerstwo Przemysłu Ciężkiego formie, wykazuje więc odchylenia w stosunku do swej pierwotnej postaci. Byłoby więc błędne zestawienie przytoczonych tu wyników z pierwotnym, powszechnie znanym i wielokrotnie podawanym w druku, brzmieniem planu.

Wartość ogólna produkcji przemysłu chemicznego obliczona za lata 1947 — 49 w cenach podstawowych wynosi 101,7% wartości, planowanej na ten okres według planu trzyletniego. To stosunkowo bardzo nieznaczne przekroczenie

planu, zwłaszcza w zestawieniu z wynikami osiągniętymi przez inne gałęzie przemysłu, upoważniałoby do skromnej raczej oceny osiągnięć ogólnych przemysłu chemicznego. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że plan trzyletni przewidywał z góry dwukrotne powiększenie wartości produkcji chemicznej w r. 1949 w stosunku do 1947 r., podczas gdy w innych kluczowych przemysłach wzrost ten wynosił od 25% do 75%.

Realizacja poszczególnych planów rocznych planu trzyletniego ogólnej wartości produkcji kształtowała się następująco:

r. 1947 — 108%

r. 1948 — 101%

r. 1949 — 99%

Poza zastrzeżeniem, o którym była mowa na wstępie, należy tu zaznaczyć, że przytoczone liczby odnoszą się do odcinkowych planów rocznych planu trzyletniego i wykazują pewne, niekiedy znaczne odchylenia, w stosunku do wyników wykonania rocznych planów operacyjnych na te same lata, podawanych swego czasu.

Z przytoczonych liczb wynika, że w okresie końcowym nastąpiło nieznaczne odchylenie od planowanej dynamiki przemysłu.

Zjawisko to można wytłumaczyć tym, że szereg poważnych inwestycji, zwłaszcza uzależnionych od dostaw zagranicznych, wykonano z opóźnieniem w stosunku do pierwotnie planowanych terminów. Należy się również zastanowić w jakim stopniu wyniki powinno się przypisać niewłaściwemu podejściu do zagadnienia planowania tych wszystkich, którzy łatwiejsze zadanie chcą wykonać w okresie najbliższym, a trudniejsze odkładają na później.

Celem zobrazowania dynamiki produkcji przemysłu chemicznego w Planie trzyletnim przytaczamy poniższe tabele:

- Nr. 1. dynamika planów na poszczególne lata oraz ich wzajemny stosunek w %
 Nr. 2. dynamika wykonania planów, a więc faktyczna produkcja w poszczególnych latach, także we wzajemnym powiązaniu w liczbach względnych
 Nr. 3. faktyczna produkcja w okresie trzyletnim w stosunku %-owym do planów odcinkowych na dany rok.

Tabela 1.

Dynamika planów odcinkowych w %/o

—	1947	1948	1949
1947	100,0	63,7	49,7
1948	157,0	100,0	78,0
1949	201,2	128,2	100,0

Tabela 2.

Dynamika wykonania planów odcinkowych w %/o

—	1946	1947	1948	1949
1946	100,0	65,5	44,5	35,5
1947	152,8	100,0	68,1	54,2
1948	224,4	146,9	100,0	79,7
1949	281,6	184,3	125,5	100,0

Tabela 3.

Wykonanie w stosunku do planu w %/o

—	1947	1948	1949
1947	108,0	68,8	53,7
1948	158,7	101,1	78,9
1949	199,1	126,9	99,5

Tabele te nie dają wprawdzie Czytelnikowi możliwości sprawdzenia naszych obliczeń, gdyż, jak zaznaczono na wstępie, liczby przyjęte tu za podstawę, odbiegają dość znacznie od pierwotnych ustalonych w drukowanych dotąd materiałach o Planie trzyletnim. Niemniej jednak jak się wydaje, dają one dość dokładne pojęcie nie tylko o wynikach, ale także i o przebiegu realizacji planu w przemyśle chemicznym.

Większość przedsiębiorstw, podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego, wykonała plan trzyletni z poważną nadwyżką (przemysł koksochemiczny — 231%, przemysł farmaceutyczny — 156%). Niektóre przedsiębiorstwa planu nie wykonały, przy czym w jednym wypadku realizacja planu jest wyjątkowo niska, bo sięga zaledwie 41% wartości planowanej.

Wydaje się, że mechaniczne zestawienie cyfrowe wyników wykonania planu nie odzwierciedla należycie rzeczywistości. O ile największe przedsiębiorstwa nie uzyskały pełnych 100% planu, osiągnięcie dla całości przemysłu 101,7% planu nie może być uważane za decydujące o ogólnej ocenie.

Analizując wykonanie planu przez poszczególne przedsiębiorstwa należy stwierdzić, że w liczbie tych przedsiębiorstw, które planu w całości nie wykonały, znajdują się także przedsiębiorstwa wzorowo zorganizowane, posiadające wykwalifikowany i doświadczony personel oraz należyte wyposażenie techniczne.

I odwrotnie, w wielu przypadkach poważne przekroczenie planu wykazują przedsiębiorstwa, które ani pod względem technicznym, ani organizacyjnym nie są zaliczane do przodujących.

Należy poza tym podkreślić, że tylko w dwóch wypadkach wykonanie planu przez przedsiębiorstwa wynosi około 100% (98,5% oraz 106,2%). We wszystkich innych wypadkach odchylenia te zarówno w dół, jak i w górę, odbiegają znacznie od poziomu planu (od 41,1 do 231,0%).

Obserwacje te zdają się prowadzić do jednego ogólnego wniosku, że plan dla przedsiębiorstw był niewłaściwie ułożony. W przedsiębiorstwach dużych przeceniono możliwości produkcyjne, w mniejszych nie ujawniono wszystkich rezerw.

Ujmując wykonanie planu trzyletniego według lat, stwierdzimy m. in., że dział przemysłu, który wykazuje największy stopień realizacji planu, przemysł koksochemiczny (231%) również w latach poprzednich plan ten przekroczył np. w pierwszym roku 1947 — około 200%. Rzecz jasna, że okoliczność ta świadczy niezbicie o nierealności, o wybitnym zaniżeniu planu.

Farmacja wykazała (159,5% wykonania) największe przekroczenie w r. 1949 (w r. 1947 101%); nie można tu mówić o zaniżeniu planu,

trzeba jednak stwierdzić niedocenienie w planie możliwości rozwojowych przemysłu.

Należy podkreślić, że dział nawozów sztucznych, który plan zrealizował w 98,50%, wykonał plan z nadwyżką w latach 1947 — 1948.

Niedobór wypadł tylko w r. 1949 i tłumaczy się opóźnieniem wykonania inwestycji.

Zjednoczone Zakłady Przemysłu Nieorganicznego także zamknęły bilans planu trzyletniego poważniejszym niedoborem. W pierwszym roku planu uzyskano wprowadzić dość poważne przekroczenie (1040%) jednak dalsze lata wykazały już niedobór.

W głównej mierze stan ten spowodowany został niedopisaniem inwestycji, uzależnionych w dużym stopniu od importu.

W przemyśle koksochemicznym otrzymano także poważniejszy niedobór w wartości produkcji w stosunku do zaplanowanej.

Spowodowane to jest w dużym stopniu brakiem takiej ilości podstawowych surowców (w pierwszym rzędzie smoły), któraby wyczerpywała bez reszty zdolność produkcyjną czynnych już obecnie urządzeń.

Plan w r. 1947 został tu zrealizowany z nadwyżką, niedobór powstał w dalszych latach.

Omówienie wykonania planu trzyletniego według zakładów produkcyjnych oraz według

poszczególnych wyrobów, choćby tylko najważniejszych, zajęłoby zbyt dużo miejsca. Zresztą i w tych przekrojach otrzymalibyśmy obraz, podobny do tego, który już się nam zarysowuje.

Trudno o ogólną ocenę tego obrazu. Zawiera on dużo światła, ale może jeszcze więcej cieni. Zapewne, plan ogólny według wartości został wykonany, jednak poziom produkcji, przewidziany na okres końcowy, nie został mimo wszystko osiągnięty. Dla wielu artykułów plan przekroczone, wyprodukowano szereg wyrobów, dotąd niewytwarzanych, ale też dla wielu wyrobów i to nawet z grupy najważniejszych, planu nie wykonano.

Poważna część niedociągnięć w stosunku do planu znajduje obiektywne wytłumaczenie w niewykonaniu planowanych inwestycji, zwłaszcza uzależnionych od importu. Często jednak można te niedociągnięcia wytłumaczyć niedostatecznym opanowaniem zasad planowania. Wniosek ten dotyczy oczywiście okresu, kiedy plan trzyletni był opracowywany, ale winien jednak być brany pod uwagę również dziś i w przyszłości.

Summary

Some remarks on the realization of the 3 years plan in the chemical industry are presented.

Przegląd piśmiennictwa z zakresu korozji i zabezpieczenia metali przed korozją*)

(1947 — 49)

1. OGÓLNE

Korozja metali. Przyczyny i sposoby zapobiegania. (Corrosion of Metals. Causes and Means of Prevention). W. H. J. Vernon, Iron Coal Trades Review, t. 158, 1949, Nr 4226, str. 523, (3 str.)

Postępy w zwalczaniu korozji metali. (Progress Being Made in Fight Against Corrosion Losses of Metals). W. Mann, Materials and Methods, t. 28, 1948, Nr. 2, str. 51, (5 str. 5 fot.)

Zapobieganie korozji. Wpływ prawidłowego projektowania konstrukcji metalowych. (Corrosion Prevention. Influence of Correct Design of Metal Structures). G. T. Colegate, Metal Industry, t. 74, 1949, Nr. 7, 8, 9, str. 123, 151, 167, (7 str. 3 tab. 2 rys. 6 ods.)

Wszystkie wymienione tu prace znajdują się w Bibliotece Instytutu Metalurgii im. St. Staszica w Gliwicach i są dostępne dla czytelników, pragnących zapoznać się z oryginałem. Na żądanie Instytut może wykonać z nich fotokopie lub mikrofilmy

Korozja metali. Część VII. Cynk i jego stopy. (The Corrosion of Metals, Part VII. Zinc and its Alloys.) Sheet Metal Industries t. 24, 1947, str. 801 — 806, 1207 — 1211, (7 tab. 11 wyk. 13 ods.)

Korozja metali. Część VIII. Aluminium i jego stopy. (The Corrosion of Metals. Part VIII. Aluminium and its Alloys.) Sheet Metal Industries, t. 24, 1947, str. 1633 — 1636, 2026 — 2028, t. 25, 1948, str. 135 — 142, (6 tab. 16 wyk. 1 rys. 27 ods.)

Dyskusja nad ochroną żelaza i stali przed korozją. (Discussion on the Protection of Iron and Steel Against Corrosion). Journal of the Iron and Steel Institute, t. 157, 1947, str. 349 — 368, (1 mikrof. 5 tab. 1 wyk.)

Zwalczanie korozji żelaza i stali. Zasięg i praktyczny charakter pracy komisji korozji B. I. S. R. A. i jej podkomisji. (Combating Corrosion of Iron and Steel, The Scope and Practical Character of the Work of the Corrosion Committee of the British Iron and Steel Research Association and Its Sub-Committees. Metallurgia, t. 38, 1948, Nr 224, str. 104, (2 str. 23 ods.)

2. TEORIA ZJAWISK KOROZYJNYCH

Chemiczne i termochemiczne podstawy korozji metali w roztworze wodnym zobrazowane na przykładzie cynku. (Principes chimiques et thermochimiques de la corrosion des métaux dans une solution aqueuse, démontrés par l'exemple du zinc). W. Feitknecht, Métaux et Corrosion, t. 22, Nr 267, 1947, str. 192, dyskusja str. 203, (12 str. 3 tab. 5 wyk. 5 fot. 3 rys. 15 ods.)

Mechanizm korozji stali miedziowych. (Mechanism korozji miedzystych stalej.) N. D. Tomaszow, G. P. Sinielszczikowa, M. A. Wiedzeniejewa, D. A. N. SSSR, t. 62, 1948, Nr 1, str. 105, (4 str. 1 tab. 2 wyk. 12 ods.)

Zjawiska „termogalwaniczne” występujące podczas korozji. („Thermogalvanic” Effects in Corrosion). H. J. V. Ryrrell, Metal Treatment, t. 14, 1947—48, str. 243, 248, (3 str.)

Przyczynki do topochemii i kinetyki procesów korozyjnych. (Zur Topochemie und Kinetik der Korrosionsvorgänge). W. Machu, Archiv für Metallkunde, t. 3, str. 1, Nr 1, 1949, (7 str. 8 tab. 9 ods.)

Badania nad mechanizmem korozji stali miedziowych. (Issledowanije mechanizma korrozii miedzystych stalej.) N. D. Tomaszow, G. P. Sinielszczikowa, M. A. Wiedzeniejewa, Zurnal fiziczeskoj chimii, t. 23, 1948, Nr 3, str. 289, (15 str. 1 tab. 1 rys. 11 wyk. 11 ods.)

Analiza krzywych korozja — czas. (The Analysis of Corrosion — Time Curves). F. A. Champion, M. Whyte, Journal of the Institut of Metals, t. 75, 1949, Nr 9, str. 737, (4 str. 1 tab. 9 ods.)

3. PASYWACJA

Tworzenie się warstewki ochronnej na stali nierdzewnej. (Protective Film Formation on Stainless Steel.) W. H. Colner, Corr. Mat. Prot., t. 4, 1947, Nr 6, str. 1 — 21, (3 rys. 1 wyk. 80 ods.)

Stabilizacja stali nierdzewnych. (Stabilization of Stainless Steels). Steel, t. 123, 1943, Nr 10, str. 119, (1 str. 3 mikfot.)

Stabilizacja austenitycznej stali nierdzewnej. (Stabilization of Austenitic Stainless Steel). Steel Processing, t. 34, 1948, Nr 6, str. 306, (2 str. 1 mikfot. 1 ods.)

Warunki oraz praktyczne zastosowanie pasywacji stali nierdzewnej. (Conditions for Passivation of Stainless Steel and its Practical Application.) L. Guitton, Metal Treatment, t. 15, 1948, Nr 53, str. 3, (11 str. 4 tab. 10 wyk. 15 ods.)

Niektóre europejskie badania nad pasywacją. (Some European Researches on Passivity). U. R. Evans, Corrosion, t. 4, str. 545, Nr 11, 1948, (12 str. 27 ods.)

Samorzutne tworzenie się powłok ochronnych na aluminium i jego stopach. (Protective Films. Natural Formation on Aluminium and Its Alloys). F. A. Champion, Metal Industry, t. 72, 1948, Nr 22, 23, str. 440, 463, (5 str. 3 tab. 4 wyk. 19 ods.)

Wpływ niektórych czynników na odporność aluminium przeciwko korozji. (Some Factors influencing the Corrosion Resistance of Aluminium.) E. G. West, Metallurgia, t. 39, 1949, Nr 232, str. 210, (5 str. 6 fot. 20 ods.)

4. METODY BADAŃ KOROZJI

Sposób przygotowania i zawieszenia próbek do badań korozji. (A Note on the Preparation, Suspension, and Testing of Corrosion Specimens.) W. Murray, Journal of the Iron and Steel Institute, t. 153, 1948, Nr 2, str. 200, (3 rys.)

Prosta forma przyspieszonej próby na korozję atmosferyczną. (A Simple Form of Accelerated Atmosphere

Corrosion Test.) R. St. Preston, Journal of the Iron and Steel Institute, t. 160, 1948, Nr 3, str. 286, (9 str. 4 tab. 2 rys., 8 wyk. 5 fot. 6 ods.)

Metoda badań korozji pod obciążeniem statycznym. (Metodika korozyjnych ispytanií statičeski nagražonnogo metala). I. J. Kłimow i G. L. Szwarc, Zawodskaja Laboratoria, t. 14, 1948, str. 228 — 232, (5 rys. 1 wyk. 2 tab. 6 ods.)

Pulsujący polaryzator w zastosowaniu do badań nad korozją. (The Pulse Polarizer in Corrosion Research). Glenn A. March, Corr. Mat. Prot., t. 5, 1948, str. 15 — 20, (10 wyk. 1 fot. 4 tab. 11 ods.)

Potencjał korozyjny. (Corrosion Potential). Industrial and Engineering Chemistry, t. 40, 1948, str. 16A, 22A, (2 str. 1 wyk.)

Próba olejów smarowniczych na korozję łożysk. (Bearing Corrosion Test for Lubricating Oils). E. C. Hughes, J. D. Bartleson, M. L. Sunday, Analytical Chemistry, t. 21, 1949, Nr 6, str. 737, (6 str. 4 tab. 2 rys. 6 wyk. 2 fot. 14 ods.)

5. KOROZJA ATMOSFERYCZNA

Atmosferyczna korozja drutów żelaznych i stalowych. (The Atmospheric Corrosion of Iron and Steel Wires.) J. C. Hudson, Journal of the Iron and Steel Institute, t. 160, 1948, Nr 3, str. 276, (1 str. 6 tab. 7 wyk. 1 fot. 6 ods.)

Atmosferyczna korozja metali. (Die atmosphärische Korrosion der Metalle) G. Schikorr, Archiv für Metallkunde, t. 2, 1948, Nr 7, str. 223, (7 str. 1 tab. 1 rys. 11 wyk. 15 ods.)

O atmosferycznym rdzewieniu żelaza. (Zum atmosphärischen Rosten des Eisens). G. Schikorr, Archiv für Metallkunde, t. 3, 1949, Nr 2, str. 76, (3 str. 2 tab. 2 wyk. 3 ods.)

Badania nad odpornością stali wysokostopowych na korozję pod działaniem atmosfery przemysłowej. (A Study of the Corrosion Resistance of High-Alloy Steels to an Industrial Atmosphere.) H. T. Shirley, J. E. Truman, Journal of the Iron and Steel Institute, t. 160, 1948, Nr 4, str. 367, (9 str. 8 tab. 1 rys. 12 fot. 6 mikfot. 15 ods.)

6. KOROZJA W WYSOKICH TEMPERATURACH

Korozja stali nierdzewnych w wysokich temperaturach. (High-Temperature Corrosion of Stainless Steels). W. E. Fontaine, Metal Progress, t. 54, 1948, Nr 3, str. 332, (5 str. 3 tab. 1 rys. 3 fot. 8 mikfot.)

Wpływ wysokich temperatur na galwaniczne powłoki chromowe. (The Effect of Heat on Electro-Deposited Chromium). R. Graham, K. R. Williams, R. W. Wilson, Engineering, t. 167, 1949, Nr 4338, 4339, str. 241; 265, (6 str. 4 tab. 10 wyk. 15 mikfot.)

7. KOROZJA URZĄDZEŃ TECHNICZNYCH

Korozja w przemyśle energetycznym. (Corrosion in the Power Industry). I. C. Dietze, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 11, str. 566, (2 str. 2 fot.)

Korozja łożysk w turbogeneratorach. (Bearing Corrosion in Turbo-Generators). J. A. Ten Brocke, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 12, str. 590, (9 str. 1 rys. 5 fot. 3 ods.)

Korozja powierzchni grzewczych w kotłowniach: dalsze studia nad tworzeniem się osadu. (The Corrosion of Heating Surfaces in Boiler Plants: Further Studies in Deposit Formation). J. R. Rylands, J. R. Jenkinson, The Institution of Mechanical Engineers

Journal and Producing, t. 158, 1949, Nr 4, str. 405, (10 str. 1 tab. 12 wykr. 2 fot. 7 ods.)

Uszkodzenia kotłów spowodowane niedostateczną kontrolą wody zasilającej. (Kesselschäden infolge mangelhafter Speisewasserpflege). C. F. Franzen, V D I, t. 91, 1949, Nr 1, str. 7, (2 str.)

Wpływ kolo'idów na korozję pod działaniem wody w urządzeniach dostarczających ciepłej wody i ogrzewniczych. (Über den Einfluss von Kolloiden auf die Korrosion durch Wasser in Warmwasserversorgungs- und Heizungsanlagen.) W. Machu, Archiv für Metallkunde, t. 3, 1949, Nr 2, str. 71, (6 str. 7 tab. 6 wykr. 3 fot. 2 mikrofot. 3 ods.)

Badanie korozji ocynkowanej blachy żelaznej przy styku z wilgotnymi materiałami budowlanymi, glebą, gliną i piaskiem. (Issledowanie korrozji odcinkowanego krowielnego żelaza pri kontaktie s wlaźnymi stroitielnymi matieriałami, poczwój, glinoj i pieskom.) A. W. Sołojew, Żurnal Prikladnoj Chimii, t. 22, 1949, Nr 1, str. 63, (5 str. 1 tab. 1 rys. 1 ods.)

Pięć rodzajów zużycia się silnika Diesla. (5 Ways that Diesels Wear.) J. W. Pennington, S A E Journal, t. 57, 1949, Nr 2, str. 39, (6 str. 3 rys. 5 wykr. 1 mikrofot.)

Korozja osłon podziemnych kabli elektrycznych. (Corrosion of Underground Power Cable Sheaths). L. F. Greve, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 11, str. 529, (16 str. 7 rys. 4 wykr. 1 fot.)

Przyczynki do studiów nad korozją metali pod działaniem lekkich paliw płynnych. (Contribution a l'etude de la corrosion des métaux par les carburants). P. Schlapfer, A. Bukowiecki, Metaux et Corrosion, t. 23, 1948, Nr 280, str. 2667, (10 str. 6 tab. 6 fot. 14 ods.)

Przyczynki do badań nad korodującym działaniem lekkich paliw płynnych. (Zur Kenntnis der Korrosionsangriffe durch Vergasertriebstoffe). P. Schlapfer, A. Bukowiecki, Schweizer Archiv, t. 14, 1948, Nr 9, str. 157, (18 str. 9 tab. 1 rys. 11 fot. 38 ods.)

Badania nad korozją tygli żeliwnych do topienia stopów lekkich. (Etude de la Corrosion des Crensets enfoncé utilisés pour la fusion des alliages légers). Fonderie, t. 21, 1947, Nr —, str. 798 — 810, (5 wykr. 3 tab. 2 fot. 1 rys. 18 ods.)

Korozja pod działaniem gazów kominowych. (Corrosion from Flue Gases). E. A. Randolph, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 10, str. 467, (3 str.)

Działanie wodoru na stale węglowe. (Hydrogen A. Mack on Carbon Steels). T. C. Ewans, Mechanical Engineering, t. 70, 1948, Nr —, str. 414, (3 str. 4 fot. 2 tab. 5 ods.)

Porównanie odporności na korozję żeliwa i stali. (Is Cast Iron Superior in Corrosion Resistance to Steel?) R. W. White, Materials and Methods, t. 26, 1947, str. 82 — 85, (3 tab. 1 wykr. 2 fot.)

Elektrochemiczne badanie procesów korozji metali w roztworach glikolu etylowego. (Elektrochemisches issledowanie processow korrozji metallow w rastworach etilenglikola). N. D. Tomaszow, M. A. Timonowa, Żurnal Fiziceskoj Chimii, t. 22, 1948, str. 221 — 231, (7 wykr. 1 rys. 1 tab. 5 ods.)

8. KOROZJA URZĄDZEŃ W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

Zagadnienie korozji w fabrykach kontaktowego kwasu siarkowego. (Corrosion Problems in Contact Sulfuric Acid Plants). M. G. Fontana, Industrial and Engineering Chemistry, t. 40, 1948, Nr 11, str. 87A, (2 str.)

Zapobieganie korozji urządzeń przy przeróbce rop siarkowych. R. Glasco, E. Q. Camp, Nafta, t. 4, 1948, Nr 10 — 12, str. 330, 374, (11 str. 1 tab. 6 rys. 7 wykr. 28 ods.)

Zbiorniki na kwas azotowy. (Nitric Acid Containers). E. C. Fetter, Chemical Engineering, t. 55, 1948, Nr 11, str. 265, (2 str.)

Działanie kwasów organicznych na stal nierdzewną. (Action of Organic Acides on Stainless Steel.) Ch. F. Poe, E. M. Van Vleet, Industrial and Engineering Chemistry, t. 41, 1949, Nr 1, str. 208, (3 str. 2 tab. 7 ods.)

Działanie kwasu solnego na materiały konstrukcyjne. (Hydrochloric Acid versus Construction Materials). Chemical Engineering, t. 56, 1949, Nr 1, 2, 3, str. 231, 243, 251 (8 str. 7 tab. 4 wykr. 2 fot. 1 ods.)

Korozja metali pod działaniem cieczy organicznych. (Corrosion des métaux par les liquides organiques). R. Dubrisay Metaux et Corrosion, t. 23, 1948, Nr 280, str. 278, (7 str. 5 tab. 2 rys.)

Korozja miedzi w kwasie solnym. (Corrosion of Copper in Hydrochloric Acid). P. J. Gegner, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 12, str. 619, (2 str. 1 wykr.)

Korozja pod działaniem siarczanów. (Corrosion by Sulphates). W. Z. Friend, Chemical Engineering, t. 55, 1948, Nr 11, str. 145, (3 str. 15 tab.)

Korozja metali pod wpływem kwasu solnego przy wysokiej temperaturze. (Korozja metallow pod wlianiem solianoj kisloty pri vysokoj tiempieraturie). L. Cejtin, Żurnal Prikladnoj Chimii, t. 21, 1948, Nr —, str. 35 — 41, (3 tab. 2 rys.)

Pęknięcie spawanej blachy stalowej spowodowane działaniem alkaliów. (Causting Cracking of Welded Steel Plate). H. M. Wilten, Metal Progress, t. 52, 1947, Nr —, str. 803 — 805, (5 mikrofot. 1 tab.)

Rozpuszczanie się stali węglowej w jednozasadowych kwasach szeregu tłuszczowego. (Rostworienie uglerodistoj stali w odnoosnownych kislotach žirnogo riada). W. D. Jachtonow, Żurnal Prikladnoj Chimii, t. 21, 1948, Nr 6, str. 557, (8 str. 8 tab. 3 wykr. 6 ods.)

Korozja srebra w atmosferze chloru nasyconej parą wodną. (The Corrosion of Silver in a Water Saturated Chlorine Atmosphere). H. B. Linford, M. J. Ford, Journal of Electrochemical Society, t. 93, 1948, str. 16 — 26, (8 tab. 5 wykr. 8 ods.)

Zagadnienie korozji przy produkcji węgla sodowego metodą amoniakalną. (Corrosion Problems in the Manufacture of Soda Ash by the Ammonia Soda Process). G. Heimann, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 11, str. 516, (13 tab. 1 rys. 10 fot.)

9. KOROZJA W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Odporność na korozję stopów stosowanych w przemyśle spożywczym. (The Resistance of Alloys to Corrosion During the Processing of some Foods). J. F. Mason, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 6, str. 305, (16 str. 20 tab. 1 fot. 5 ods.)

Korozja aluminium i jego stopów oraz zapobieganie jej w przemyśle spożywczym. (Corrosion of Aluminium and Its Alloys. Its Prevention in the Food Industry). Iron Coal Trades Review, t. 156, 1948, Nr 4177, str. 695, (1½ str.)

10. KOROZJA STRUKTURALNA I SELEKTYWNA

Wpływ struktury węglików na odporność stali na korozję. (Effect of Carbide Structure on the Corrosion Resistance of Steel). R. W. Manuel, Steel, t. 121, 1947, Nr 15, str. 82 — 84, 126, 130, 133, 136, 138 (13 mikrofot. 6 fot. 4 ods.)

Miedzykrystaliczna korozja stopów aluminium. (Interkristalline Korrosion der Aluminium-Legierungen.) L. Duralumin, *Žurnal Fiziczeskoj Chimii*, t. 22, 1943, str. 591 — 600, (12 ods. 9 rys. 6 tab.)

Odcynkowanie. (Dezincification). G. T. Colegate, *Metal Industry*, t. 73, 1948, Nr 25, 26, 27, str. 483, 507, 531, (8 str. 2 tab. 3 fot. 10 mikrofot. 28 ods.)

Kaustyczna kruchość metalu kotłów parowych. (Kausticizing brittleness of boiler metal.) G. M. Iwanow, *Za ekonomiju topliwa*, t. 5, 1948, Nr 10, str. 20, (5 str. 1 ods.)

Korozja międzykrystaliczna mosiądzów zwykłych i aluminium w powietrzu, amoniaku i w pewnych roztworach wodnych oraz w stopionych metalach. (Intercrystalline Failure of Brasses and Aluminium Brasses in Air, Ammonia and Certain Aqueous Solutions and Molten Metals.) M. E. Whitaker, *Metallurgia*, t. 39, 1948, Nr 229, str. 21, (9 str. 6 tab. 3 wyk. 1 fot. 26 mikrofot. 1 ods.)

Wpływ wartości pH i rodzaju atakującego roztworu na korozję międzykrystaliczną i naprężeniową stopów Al-Mg. (Der Einfluss des pH-Wertes und der Art der angreifenden Lösung auf die interkristalline und Spannungs-Korrosion bei Al-Mg Legierungen.) H. Vosskühler, *Archiv für Metallkunde*, t. 3, 1949, Nr 1, str. 28, (6 str. 12 wyk. 4 ods.)

Korozja naprężeniowa stopów miedzi. (Stress-Corrosion of Copper Alloys.) D. H. Thompson, A. W. Tracy, *Metal Industry*, t. 74, 1949, Nr 15, str. 286, (1 str. 2 ods.)

Korozja zmęczeniowa stali pod niesymetrycznym naprężeniem w wodzie morskiej. (Corrosion-Fatigue of Steel under Asymmetric Stress in Sea-Water.) A. J. Gould, *Journal of the Iron and Steel Institute*, t. 161, 1949, Nr 1, str. 11, (6 str. 8 tab. 2 rys. 2 wyk. 7 ods.)

Granica zmęczenia stali platerowanej chromem. (Fatigue Limit of Chromium Plated Steel.) L. Mehr, T. T. Oberg, J. Teres, *Monthly Review*, t. 34, 1947, str. 1345 — 1359, (2 fot. 6 wyk. 1 ods.)

12. KOROZJA CIERNA, EROZJA I KAWITACJA

Dobieranie stopów odpornych na erozję kawitacyjną. (Selecting Alloys to Resist Cavitation Erosion) R. Beeching, *Product Engineering*, t. 19, 1948, Nr 1, str. 110 — 113.

Mechanizm erozji króćca kadzi martenowskich. (Mechanism of Nozzle Erosion in Open Hearth Lalles.) R. B. Snow, J. A. Shea, *Steel*, t. 123, 1948, Nr 4 str. 88, (1½ str.)

Korozja cierna i sposoby jej zapobiegania. (Fretting Corrosion. How to Eliminate It.) E. V. Albert, *Steel*, t. 122, 1948, Nr 1, str. 72 — 76, 96, 98, (9 fot. 5 ods.)

13. KOROZJA BIOLOGICZNA

Wywoływanie oraz przyspieszanie korozji metalicznej przez drobnoustroje. (The Promotion and Acceleration of Metallic Corrosion by Microorganism.) T. Howard, Roger, *Journal of the Institute of Metals*, t. 75, 1948, Nr 1, str. 19, (20 str. 4 tab. 1 wyk. 3 fot. 55 ods.)

Mikrobiologiczna korozja żelaza. W. Szybalski, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1947, Nr 9, str. 259, (3 str. 2 rys. 2 ods.)

Wpływ pH otoczenia na beztlenową korozję mikrobiologiczną. (Environmental pH as a Factor in Control of Anaerobic Bacterial Corrosion.) J. B. Hunter, H. F.

Mc Conomy i R. F. Weston, *Corrosion*, t. 4, 1948, Nr 12, str. 567, (15 str. 1 tab. 2 rys. 19 fot. 8 ods.)

14. POWŁOKI OCHRONNE

Elektrolityczne powlekanie blach cyną w Stanach Zjednoczonych. (Electro-Plating in the United States.) W. E. Hcase, *Iron Coal Trades Review*, t.—, 1943, Nr 4204, str. 767, (10 str. 4 rys. 10 fot. 1 wyk. 13 ods.)

Metaliczne powłoki drutów. (Metallic Coating of Wire.) H. Kenmore, F. L. Durr, *Wire and Wire Products*, t. 23, 1948, str. 135, (4 str. 3 fot.)

Powlekanie galwaniczne ołowiem w kąpeli siarczanu etylowo-benzenowego. (Electrodeposition of Lead from the Ethylbenzenesulfonate Bath.) F. C. Mathers, J. F. Suttle, *Journal of Electrochemical Society*, t. 93, 1948, str. 47, (2 str. 3 ods.)

Powłoka cynowo - cynkowa. (Tin - Zinc Alloy Coating.) *Canadian Metals & Metallurgical Industries*, t. 11, 1948, Nr 5, str. 36, (1 str.)

Obróbka powierzchni metali lekkich. (Die Oberflächenbehandlung der Leichtmetalle.) F. Ritter, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, t. 93, 1948, Nr 8/11, str. 208, (4 str.)

Praktyka metody eloksalowej. (Die Praxis des Eloxalverfahrens.) F. Sdar, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, t. 93, 1948, Nr 8/11, str. 211, (4 str. 2 tab. 2 wyk.)

Stal z powłoką ceramiczną. (Ceramic Coated Steel.) *Mechanical Engineering*, t. 70, 1948, Nr 4, str. 343, (1 str.)

Konserwacja metali w Europie. Postępy procesu fosforanowego. (Metal Conservation in Europe. Progress of Phosphating.) *Metallurgia*, t. 37, 1947, str. 105, 106.

Ochronne powlekanie metali przy pomocy stopionych soli. (Protective Metallic Coatings from Molten Salts.) H. R. Horze, *Metal Progress*, t. 52, 1947, str. 819 — 823, (4 fot. 3 wyk.)

Ochrona przed korozją kabli w powłokach ołowio-wych. (Prevention of Corrosion in Lead Sheathed Cables by Means of Vulcanized Protective Coatings.) *Corrosion*, t. 4, 1948, Nr 9, str. 432, (13 str. 5 tab. 2 rys. 1 wyk. 6 fot.)

Zastosowanie oleji zapobiegających rdzewieniu. (Action of Rust Preventive Oils.) E. R. Barman, R. G. Larsen, A. Wachter, *Corrosion*, t. 4, 1948, Nr 9, str. 423, (9 str. 2 tab. 2 wyk. 3 fot.)

Emalia porcelanowa jako ochrona przeciw korozji. (Porcelain Enamel Versus Corrosion.) H. H. Smith, *Cor. Mat. Prot.*, t. 5, 1948, Nr 3, str. 8, (3 str. 3 fot.)

Ochrona stali za pomocą różnych powłok niemetalicznych. (The Protection of Steel by Various Non-Metallic Coatings.) J. C. Hundson, T. A. Baufield, *Journal of the Iron and Steel Institute*, t. 150, 1948, str. 99 — 110, (7 tab. 2 ods. 12 mikrofot. 5 fot.)

Przezroczyste powłoki chroniące przed rdzą. (Clear Coatings with Rust Preventive Properties.) H. Stelz, E. Luber, *Corr. Mat. Prot.*, t. 5, 1948, str. 10, 23, (4 str. 3 tab. 4 fot.)

Przepis na lakiery przeciwkorozyjne dla kadłubów okrętowych. (La formule des compositions anticorrosives pour les coques de navires.) F. Fancutt, J. Hudson, *Metallurgie*, t. 45, 1948, Nr 7, str. 160, (1 str.)

Zapobieganie korozji przy pomocy kontrolowanej powłoki węglanu wapnia. (Corrosion Prevention by Controlled Calcium Carbonate Scale.) S. T. Powell, H. E. Bacon, E. L. Knoedler, *Industrial and Engineering Chemistry*, t. 40, 1948, str. 453, (5 str. 10 wyk. 2 tab. 10 ods.)

Zasady ochrony metali powłokami organicznymi. (Principles of Protecting Metals with Organic Coatings). J. Echhoff, W. Shaw, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 10, str. 433, (15 str. 7 rys. 2 wykr. 1 mikrofot.).

Masy plastyczne używane do zabezpieczania przed korozją. (Plastics for Corrosion Control). J. W. Shackleton, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 4, str. 172, (7 str. 3 fot.).

Powłoki z mas plastycznych a korozja. (Plastic Coatings and Corrosion). C. G. Munger, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 11, str. 557, (9 str. 4 rys.).

Powłoki ochronne uzyskane drogą przemiany chemicznej — ich własności i zastosowanie. (Protective Coatings — Characteristics and Applications of Chemical Conversion Finishes). J. Mazia, Machine Design, t. 21, 1949, Nr 1, str. 110, (5 str. 2 tab. 6 fot.).

Powłoki galwaniczne. (Electroplated Coatings). G. Black, Materials & Methods, t. 27, 1948, Nr 6, str. 93, (12 str. 10 tab. 3 fot. 20 ods.).

Odporność stali fosforanowanej na zimno na działanie warunków atmosferycznych. (Über die Witterungsbeständigkeit von kaltphosphatiertem Stahl). G. Schikorr, Archiv für Metallkunde, t. 3, 1949, Nr 2, str. 82, (2 str. 2 tab. 1 wykr. 1 ods.).

15. OCHRONA KATODOWA

Ochrona katodowa podziemnych konstrukcji. (Cathodic Protection of Underground Structures). N. P. Peifer, Corr. Mat. Prot., t. 5, 1948, Nr 1, str. 6, (4 str. 1 fot. 4 wykr.).

Katodowe ochranianie stali w wodzie morskiej za pomocą anod magnezowych. (Cathodic Protection of Steel in Sea Water with Magnesium Anodes). R. A. Humble, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 7, str. 358, (13 str. 5 tab. 7 wykr. 2 fot. 1 ods.).

Ochrona katodowa osłon w London Pool. (Cathodic Protection of Casings in London Pool). S. P. Ewing, I. F. Bayhi, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 6, str. 264, (23 str. 5 tab. 2 rys. 9 wykr. 2 fot. 5 ods.).

Zastosowanie anod magnezowych do ochrony kotłów i zbiorników. (Magnesium Anodes for Protecting Water Heaters and Storage Tanks). Modern Metals, t. 4, 1948, Nr 3, str. 32, (3 str. 1 fot. 2 rys. 1 tab.).

Katodowa ochrona stali w gorącej wodzie za pomocą stopów magnezu, cynku i glinu. (Cathodic Protection of Steel in Hot Water by Alloys of Magnesium, Zinc and Aluminium). R. R. Rogers, G. E. Vics, The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, t. 41, 1948, Nr 432, str. 216, (9 str. 25 tab. 6 wykr. 10 fot. 1 ods.).

Ochrona katodowa. (Cathodic Protection). Light Metals, t. 12, 1949, Nr 133, str. 84, (10 str. 1 tab. 1 rys. 1 wykr. 1 fot. 17 ods.).

16. INHIBITORY

Inhibitory korozji. (Corrosion Inhibitors). A. G. Sussex, Metal Treatment, t. 15, 1948, Nr 55, str. 159, (6 str. 1 tab. 4 wykr. 28 ods.).

Prosta metoda dokonania wyboru właściwego inhibitora korozyjnego. (A Simple Method for Evaluating Corrosion Inhibitors). J. W. Pysnar, J. Greene, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 11, str. 505, (11 str. 2 rys. 2 wykr. 11 fot. 8 ods.).

Powstrzymywanie korozji stali w wodzie za pomocą azotynu sodowego. (Inhibition of Steel Corrosion by Sodium Nitrite in Water). M. Cohen, Journal of Electrochemical Society, t. 93, 1948, str. 26 — 39, (2 rys. 13 wykr. 3 tab. 8 ods.).

Badanie i dobór inhibitorów dla źródeł, w których skraplają się gazy, wydobywające się pod wysokim ciśnieniem. (Testing and Selection of Inhibitors for Corrosion High Pressure Condensate Wells). D. A. Shock, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 4, str. 179, (6½ str. 23 ods.).

Substancje hamujące korozję miedzi i mosiądzu przy ich wytrawianiu. (Corrosion Resistant Materials in Brass and Copper Pickling). Iron Age, t. 162, 1948, Nr 15, str. 100, (2 str. 2 tab.).

O mechanizmie ochrony miedzi antrachinonem przed korozyjnym działaniem roztworów siarki. (O mechanizmie zaszczyty miedzi antrachinonem od korozji roztworami siery). J. I. Frienkiel, Ł. G. Gindin, Dokłady Akademii Nauk SSSR, t. 64, 1949, Nr 1, str. 91, (3 str. 3 ods.).

17. MATERIAŁY ODPORNE NA KOROZJĘ

Tablice ułatwiające dobór materiałów. Cz. I. (Application Tables to Guide in the Selection of Materials. Part I) I. Zola, Fox, Product Engineering, t. 18, 1947, Nr 11, str. 165, 167, 169, (3 tab.).

Wybór materiałów konstrukcyjnych dla koksowni. (Selection of Engineering Materials for Coke Plants). C. F. Podcar, Steel Plant, t. 35, 1948, Nr 5, str. 555, (4 str. 3 tab. 1 rys. 5 fot. 1 mikrofot.).

Stopy pracujące przy wysokich temperaturach. (Alloys for High Temperature Service). Metal Industry, t. 71, Nr 21, 1947, str. 524, (1 str.).

Stopy wytrzymałe przy wysokich temperaturach do turbin gazowych. (Hightemperature Alloys, Development in the Gas Turbines). W. Ariffits, Metal Industry, t. 71, 1947, Nr —, str. 359 — 362, 378 — 381, 401 — 403.

Materiały ognioodporne dla celów konstrukcyjnych ze szczególnym uwzględnieniem materiałów na łopatkę turbin gazowych. R. Skórski, Przegląd Techniczny, t. 7, 1948, Nr 3, str. 39 — 42, (1 tab.).

Ognioodporne stale chromo-krzemowe i chromo-krzemowo-aluminiowe. (Żaropornyje chromokremne miedzystyje i chromokremnyje aluminiewyje stali). M. P. Braun, Stal, t. 8, 1948, str. 60 — 63, (6 rys. 2 tab. 6 wykr.).

Stale stopowe odporne na korozyjne działanie cieczy powstających wskutek skraplania gazów. Cz. I i II, oraz dyskusja. (Alloying Steels for Corrosion Resistance to Gas-Condensate Fluids. Part I and II, Discussion). C. K. Ellerts, F. Cyreen, F. G. Archer, B. Hanna, L. M. Burman, Corrosion, t. 4, 1948, Nr 6 i 7, str. 247, str. 321, (56 str. 20 tab. 9 wykr. 12 fot. 2 mikrofot. 14 ods.).

Stal odporna na kwas siarkowy w stanie przerobionym plastycznie. (Sulphuric Acid Resistant Stainless Steel Now Available in Wrought Form) Materials & Methods, t. 27, 1948, str. 80, (3 str.).

Materiały konstrukcyjne dla siedemnastu ważnych produktów chemicznych. (Equipment and Construction Materials for Seventeen Important Chemicals). Chemical Engineering, t. 55, 1948, Nr 11, str. 99, (15 str. 17 rys.).

Skorowidz materiałów. (Directory of Materials) Chemical Engineering, t. 55, 1948, Nr 11, str. 116, (13 str. 6 tab.).

Stopy metaliczne odporne na działanie kwasu solnego. (Metalliczne spawy, stojące w sołankowych sriedach). N. I. Gielpierin, J. P. Aronson, D. I. Drukarowa, T. S. Rajcina, Żurnal Prikladnoj Chimii, t. 22, 1949, Nr 1, str. 45, (11 str. 9 tab. 4 wykr. 2 mikrofot. 6 ods.).

18. RÓŻNE

Prace komisji korozji Iron and Steel Institute i British Iron and Steel Research Association. (Le travail du comité de corrosion de Iron and Steel Institute et du British Iron and Steel Research Association) J. C. Hudson, *Metaux et Corrosion*, 1948, Nr 277, str. 199, (dyskusja 205, 7 str. 3 wykr. 2 fot.).

Charakterystyka korozyjna kilku stopów Mg-Zn-Ca. (Corrosion Characteristic of Some Magnesium-Zinc-Calcium Alloys). G. C. Kuczyński, F. Schonfeld, *Journal of Electrochemical Society*, t. 993, 1948, str. 41—46, (3 wykr. 1 tab. 10 ods.).

Narada nad walką z korozją metali w wodzie morskiej. (Sowieszczanie po borbie s korrozijej metalow w morskoj wodzie). W. P. Batrakov, *Izwestija Akademii Nauk SSSR Otdielenje Chimicheskikh Nauk*, 1949, Nr 3, str. 333, (4 str.).

Przywrócenie do stanu używalności maszyn i części maszyn wydobytych z gruzów. (Widerinstandsetzung von Maschinen und Maschinenteilen aus Trümmern) K. Stehr, *Archiv für Metallkunde*, t. 2, 1948, Nr 1, str. 23, (3 str. 11 fot.).

Korozja i powłoki ochronne

Bibliografia

1) **Akademia Nauk SSSR**: Sprawozdanie ze zjazdu, poświęconego zagadnieniu korozji i walki z nią. (Trudy sowieszczanija po woprosam korrozji i borby s niej). 340 str., Moskwa, Leningrad (1940)

2) **Akademia Nauk SSSR**: Przyspieszone metody zabezpieczenia wyrobów od korozji. (Uskoriennyye metody zaszczyty izdielii ot korrozji). 160 str. Moskwa, Leningrad (1946)

3) **Akimow G. W.**: Teoria i metody badania korozji metali. (Teoria i metody issledowanija korrozji metalow). 414 str., Moskwa, (1945)

4) **American Society for Testing Materials**: Sprawozdanie komitetu A-5 w sprawie korozji żelaza i stali. (Report on Corrosion of Iron and Steel of Committee A-5). Filadelfia, (1943)

5) **American Society for Testing Materials**: Sympozjon z zakresu pęknięcia metali na skutek korozji naprężeniowej. (Symposium on Stress - Corrosion Cracking of Metals). 495 str., Filadelfia, (1944)

6) **American Society for Testing Materials**: Sympozjon z zakresu zachowania się stali odpornych na korozję pod działaniem czynników atmosferycznych. (Symposium on Atmospheric Weathering of Corrosion - Resistant Steels). 85 str., Filadelfia, (1946)

7) **American Society for Testing Materials**: Sympozjon z zakresu badania odporności metali nieżelaznych na korozję atmosferyczną. (Symposium on Atmospheric Exposure Tests on Non - Ferrous Metals). 145 str., Filadelfia (1946)

8) **Babick H.**: Cynkowanie żelaza. (Galvanizing). 367 str., Londyn, (1945)

9) **Ballard W. E.**: Metalizacja natryskowa. (Metal Spraying and Sprayed Metal). 362 str., Londyn, (1948)

10) **Bauer O. Arndt H., Krause W.**: Platerowanie chromowe. (Chromium Plating). 266 str., Londyn, (1935)

11) **Bauer O., Kröhnke O., Masing G.**: Korozja tworzyw metalicznych. (Die Korrosion metallischer Werkstoffe). Lipsk, (1936 — 41)

Tom 1: Korozja żelaza i jego stopów. — 560 str.

Tom 2: Korozja metali nieżelaznych i ich stopów. — 901 str.

Tom 3: Ochrona tworzyw metalicznych i ich stopów przed korozją. — 615 str.

12) **Bilfinger R.**: Chromowanie twarde. (Das Hartverchromungs - Verfahren). 235 str., Lipsk, (1930)

13) **Borgmann C. W., Larrabee C. P.**: Korozja metali (Corrosion of Metals). 181 str. Cleveland, (1946)

14) **Burns R. M., Schuh A. E.**: Powłoki ochronne dla metali. (Protective Coatings for Metals). 407 str., Nowy York, (1939)

15) **Cruikshank R. Ltd.**: Podręcznik galwanotechników. (The Plater's Handbook). 135 str., Birmingham.

16) **Cruikshank R. Ltd.**: Zagadnienia elektroplaterowania. (Electro - Plating Notes and Problems). 84 str., Birmingham.

17) **Daesen J. R.**: Podręcznik cynkowania żelaza. (Galvanizing Handbook). 166 str., Nowy York, (1946)

18) **Evans U. R.**: Korozja metali, pasywacja i ochrona. (Metallic Corrosion Passivity and Protection). 720 str., Londyn, (1937).

19) **Evans U. R.**: Wprowadzenie do zagadnienia korozji metali. (An Introduction to Metallic Corrosion). 211 str., Londyn, (1948).

20) **Eckhardt W., Kramer O.**: Otrzymywanie wysokowartościowych powłok metalicznych. (Herstellung hochwertiger Metallüberzüge). 168 str., Lipsk, (1939)

21) **Glasstone S.**: Podstawy elektrochemii i galwanotechniki. (The Fundamentals of Electrochemistry and Electrodeposition). 90 str., Jenkintown Amer. (1943)

22) **Gorbuncw N. S., Judin I. D.**: Powłoki chromowe otrzymane na drodze dyfuzyjnej. (Diffuzionnyje chromowyje pokrytija). 52 str., Moskwa, Leningrad (1946)

23) **Hedges E. S.**: Powłoki ochronne na metalach. (Protective Films on Metals). 397 str., Londyn, (1937)

24) **Hepburn J. R. I.**: Metalizacja mas plastycznych. (The Metallization of Plastics). 71 str., Londyn, (1946).

25) **The Iron and Steel Institute**: Sprawozdania komitetu do badań nad korozją. (Reports of the Corrosion Committee). Londyn,

Tom I 268 str., (1931)

„ II 293 str., (1934)

„ III 214 str., (1935)

„ IV 240 str., (1936)

„ V 448 str., (1938)

26) **The Iron and Steel Institute**: Prace komitetu do badań nad korozją. (The Work of the Corrosion Committee). 27 str., Londyn, (1936)

- 27) **The Iron and Steel Institute:** Skutki różnych metod wstępnej obróbki żelaza i stali poprzedzającej malowanie. (The Effects of Different Methods of Pre-treating Iron and Steel before Painting). 75 str., Londyn, (1946)
- 28) **Jampolskij A. M.:** Ochrona metali przed korozją. (Zaszczyta metaliów ot korrozji). 99 str., Moskwa, (1946)
- 29) **Mc Kay R. J., Worthington R.:** Odporność metali i stopów na korozję. (Corrosion Resistance of Metals and Alloys). 492 str., Nowy York, (1946)
- 30) **Komisja Metalurgiczna Rady Stalowej:** Korozja stali w świetle najnowszych badań. 78 str., Katowice, (1938)
- 31) **Krannicki W. L.:** Zastosowanie materiałów syntetycznych do ochrony przed korozją. (Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz). 440 str., Mnachium, (1943)
- 32) **Krause H.:** Fosforowanie. (Phosphatverfahren in der Metallindustrie). Lipsk, str. 128, (1944),
- 33) **Krienig W. O.:** Korozja metali. (Korrozja metaliów). 307 str., Moskwa, (1938)
- 34) **Kröhnke O., Mass E., Beck D. W.:** Korozja i ochrona materiałów przed nią. (Die Korrosion unter Berücksichtigung des Materialschutzes). 208 str. Lipsk, (1929), tom I.
- 35) **Lewis W.:** Powierzchnie metaliczne i cienkie powłoki powierzchniowe. (Thin Films and Surfaces). 70 str., Londyn, (1945)
- 36) **Machu W.:** Powłoki metaliczne. (Metallische Überzüge). 643 str., Lipsk, (1943)
- 37) **Mattielo J. J.:** Powłoki ochronne i dekoracyjne. (Protective and Decorative Coatings). 5 tomów, 3388 str., Nowy York, (1944 — 47)
- 38) **Misch B. D., Mc Donald J. T.:** Przegląd Bibliograficzny z zakresu korozji. (Bibliographic Survey of Corrosion). Houston Tex.
- 39) **Naumowa W., Bagrowa A.:** Korozja metali. Korozja metaliów). Przekłady z niem. 65 str., Moskwa, (1934)
- 40) **Nowotny H.:** Niszczenie tworzyw przez kawitację. (Werkstoffzerstörung durch Kavitation). 84 str., Berlin, (1942)
- 41) **Ollard E. A.:** Podręcznik elektroplaterowania przemysłowego. (Handbook of Industrial Electroplating). 287 str., Londyn, (1948)
- 42) **Pajewski K.:** Walka z korozją żelaza. 332 str., Warszawa, (1939)
- 43) **Pajewski K.:** Lakiernictwo. Podręcznik dla inżynierów, lakierników i malarzy. 283 str., Katowice, (1946)
- 44) **Pfanhauser W.:** Galwaniczne osady metaliczne. (Die elektrischen Metallniederschläge). 335 str., Berlin, (1922)
- 45) **Pfanhauser W.:** Galwanotechnika. (Galvanotechnik). 2 tomy, 1591 str., Lipsk, (1941)
- 46) **Preston R. St. J.:** Powłoki bitumiczne dla ochrony żelaza i stali przed korozją. (Bituminous Coatings for the Protection of Iron and Steel against Corrosion). 38 str., Londyn, (1946)
- 47) **Proswirin W. J., Zudin I. F.:** Podwyższenie odporności stopów żelazo - węglowych na działanie wysokich temperatur drogą alitowania. (Powyszenie żaropornosti żelezcuglerodistych spławow alitowaniem). 63 str., Moskwa, (1944)
- 48) **Puchała K.:** Galwanotechnika. 383 str., Warszawa, (1947)
- 49) **Rabald E.:** Tworzywa a korozja. (Werkstoffe und Korrosion). 976 str., Lipsk, (1931)
- 50) **Ritter F.:** Tabele odporności tworzyw metalicznych na korozję. (Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe). 262 str., Wiedeń, (1944)
- 51) **Saint - Mieux:** Przygotowanie powierzchni metalicznych przed pokryciem farbą. (Préparation des surfaces métalliques avant peinture). 215 str., Paryż (1942)
- 52) **Schickler G.:** Zjawiska niszczenia się metali. (Die Zersetzungserscheinungen der Metalle). 232 str., Lipsk, (1943).
- 53) **Siege! A.:** Zjawiska korozji na żelazie i metalach nieżelaznych. (Korrosion an Eisen und Nichteisenmetallen). 86 str., Berlin, (1938).
- 54) **Speller F. N.:** Korozja żelaza, jej przyczyny i zapobieganie. (Korrozja żelaza jej przyczyny i priedupreždienije), tłum. z ang. 418 str., Moskwa, (1936).
- 55) **Suida H., Salvaterra H.:** Malowanie jako ochrona przed korozją. (Okraska kak zaszczyta ot korrozii). tłum. z niem. 365 str., Leningrad, (1936).
- 56) **Szamirgon S. A.:** Kwasoodporne pompy kopalniane ze stali wysokochromowej. (Kisłostojskije szachtnyje nasosy iz vysokochromistoj stali). 29 str., Moskwa, (1946).
- 57) **Uhlig H. H.:** Podręcznik korozji. (The Corrosion Handbook). 1188 str., Nowy York, (1948).
- 58) **Vegel O.:** Podręcznik wytrawiania metali. (Handbuch der Metallbeizelei) tom I. (Eisenwerkstoffe) 540 str., Berlin, (1943).
- 59) **Waber J. T., Mc Donald H. J.:** Pękanie stali zlewniej na skutek korozji naprężeniowej. (Stress Corrosion Cracking of Mild Steel). 54 str., Pittsburgh (1947).
- 60) **Weber A.:** Chromowanie, 94 str., Warszawa (1939).
- 61) **Wiederholt W.:** Metody badania korozji. (Korrosionsprüfverfahren) 210 str., Berlin, (1945).
- 62) **Young C. B. F.:** Chemia dla galwanotechników. (Chemistry for Electroplaters). 205 str., Brooklyn, Nowy York, (1945).
- 63) — Chromowanie. 57 str., Warszawa, (1946) Wyd. Ministerstwa Przemysłu.
- 64) — Lakierowanie jako zupełne zabezpieczenie przed korozją. Porowatość powłok i jej badanie. (Lackierung als totaler Korrosionsschutz. Porosität und Porenprüfung von Anstrichen). 214 str., Berlin, (1944).
- 65) — Przegląd bibliograficzny z zakresu ochronnego malowania metali konstrukcyjnych. (Structural Metal Painting Literature Review). 54 str., Brooklyn, Nowy York.

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Otrzymywanie produktów obniżających temperaturę krzepnięcia olejów smarowych

J. Michałowska

Śpośród dodatków, służących do obniżania temperatury krzepnięcia olejów smarowych, najbardziej znane są substancje wytwarzane pod nazwą „Paraflow“ przez kondensację chlorowanych parafin z węglowodorami aromatycznymi, wobec katalizatora Friedla i Craftsa. Produkty te, przypominające z wyglądu i konsystencji gęste oleje smarowe, posiadają tę szczególną właściwość, że dodane w ilości nieprzekraczającej 1% do olejów smarowych o bazie parafinowej, obniżają w znacznym stopniu ich temperaturę krzepnięcia.

Działanie to tłumaczyć można w fizyko-chemicznym ujęciu istoty zjawiska tym, że „Paraflow“ wstrzymuje wzrost kryształów parafiny, zawartej w oleju smarowym, i że wpływa na kształt tych kryształów, zmieniając ich formę z typu igielek, które zmniejszają płynność oleju na drobne, różne ziarenka o jednolitej wielkości (1, 2). „Paraflow“ wynaleziony został przez G. H. B. Davisa w roku 1931. Sposób jego wytwarzania zastrzeżony jest patentem Standard Oil Development Co of New Jersey (3).

W latach 1933 — 1939 ukazują się w różnych państwach cały szereg patentów, opisujących zarówno ulepszone metody otrzymywania tego typu produktów, jak również i nowe możliwości stosowania ich do różnych olejów smarowych. Z zebranych z literatury danych wynika (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), że produkty typu „Paraflow“ są substancjami o średnim ciężarze cząsteczkowym około 500 i o stosunku wagowym wodoru do węgla, wynoszącym 13,5 do 15%.

„Paraflow“ nie jest związkiem chemicznie jednoročnym, ale mieszaniną, której skład zależy od całego szeregu czynników. Zmienna budowa „Paraflow“ znajduje odzwierciedlenie w różnych własnościach fizycznych tego typu substancji (3, 13) i dlatego uważamy za słuszne mówić w tej pracy o produktach typu „Paraflow“, a nie o jednym produkcie „Paraflow“, jak to dotychczas stosowane było w literaturze.

Temat niniejszej pracy stanowi pewną nowość w dziedzinie zagadnień dotychczas w Polsce opracowywanych.

Zarówno nowość tematu, jak i pewne zagadnienia z nim związane, których rozwiązania mogłaby dostarczyć tylko dokładna znajomość procesów technologicznych, stosowanych w Przenysle Naftowym, sprawiały duże trudności w toku niniejszej pracy.

Zupełny brak literatury polskiej i bardzo skąpe wzmianki w literaturze obcej były przyczyną, że często nie mogąc znaleźć właściwego podejścia do zagadnienia, posługiwano się metodami wyłącznie empirycznymi.

Przechodząc do omówienia części doświadczeń, zaznaczyć należy, że na pracę tę złożyły się następujące badania:

1. Chlorowanie parafiny i przygotowanie chloroparafiny do kondensacji.
2. Kondensacja chloroparafiny z węglowodorem aromatycznym w obecności $AlCl_3$.
3. Wyodrębnianie produktu kondensacji i oczyszczanie go.
4. Próby obniżania temperatury krzepnięcia różnych olejów smarowych przez dodatek otrzymanych produktów.
5. Oznaczanie własności otrzymanych produktów i badanie wpływu ich dodatku na różne własności olejów smarowych.

I. A. Chlorowanie parafiny

Produktem wyjściowym, wyłącznie stosowanym w toku niniejszej pracy była handlowa twarda parafina o temperaturze topnienia $52^{\circ}C$. Chlorowanie przeprowadzono w sposób następujący: odważoną próbkę parafiny umieszczano w okrągłodennej kolbie, zaopatrzonej w mieszadło i po ogrzaniu, przepuszczano przez roztopioną parafinę chlor. Miernikiem stopnia schloro-

wania parafiny był przyrost ciężaru produktu w stosunku do ciężaru wyjściowej parafiny. W czasie chlorowania naświetlano reaktor lampą rtęciową (fotochemiczne przyspieszenie reakcji).

Próby stosowania katalizatorów, jak np. jodu, nie dały pożądaných wyników. Również bez wpływu okazało się chlorowanie parafiny, rozpuszczonej w rozpuszczalniku (CCl_4). W czasie chlorowania utrzymywano temperaturę w granicach 100 — 120°C. Próbkę parafiny chlorowano do różnego stopnia zawartości chloru (od 10 do 30%).

Chlorowana parafina o zawartości chloru od 10 — 20% była jasno-żółtą niejednorodną masą, przypominającą scukrzający się miód. Temperatura topnienia takiej chlorowanej parafiny wahała się w granicach 35 — 40°C. Wyżej chlorowana parafina przybierała postać ciemnobrązowej, bardzo gęstej cieczy. Jak się okazało z toku dalszej pracy, chlorowana parafina o zawartości chloru do 20% dawała w wyniku kondensacji pożądane produkty typu „Paraflow“, z wyżej chlorowanej parafiny otrzymywano produkty o konsystencji gumy.

B. Przygotowywanie chloroparafiny do kondensacji

Omawiana obecnie część pracy stanowi nowość w znanych metodach otrzymywania produktów typu „Paraflow“. Nie znaleziono bowiem w literaturze wzmianki, z której możnaby wnioskować, że chlorowaną parafinę przed skierowaniem jej do kondensacji, poddawano przed tym jakimkolwiek procesom.

Na podstawie przeprowadzonych badań okazało się, że produkty kondensacji chlorowanych parafin z węglowodorami aromatycznymi zawierają nadmiar krystalicznej parafiny, którą niezmiernie trudno jest z nich wydzielić. Szukając rozwiązania tego problemu spróbowano wydzielić nieprzereagowaną parafinę z chlorowanej parafiny przed poddaniem jej kondensacji. Osiągnięto to przy pomocy zamrażania i odciskania zakrzepniętej masy na prasie. Resztki parafiny oddzielano z odcieku przez przesączanie na lejku Büchnera pod próżnią.

W ten sposób udało się otrzymać chlorowaną parafinę w postaci cieczy. Ciecz tę poddawano jeszcze jednemu procesowi, a mianowicie, ogrze-

wano przez pół godziny do temperatury 300°C. Wtedy chlorowana parafina z żółtej zmieniała barwę na czarną, przy czym zmniejszał się jej ciężar właściwy.

Dodatknie strony stosowania wyżej opisanego procesu sprowadzają się do następujących punktów:

1. Oddzielanie nadmiaru nieprzereagowanej parafiny z chlorowanej parafiny przed kondensacją pozwala uniknąć kłopotliwego procesu odparafinowywania gotowych produktów, co stanowiło dotąd nieodzowną część składową metod znanych z opisu w literaturze.
2. Oddzielona zaraz po chlorowaniu parafina może być bezpośrednio zawrócona do procesu chlorowania, pozwala to na pełne wykorzystanie surowca.
3. Chlorowana parafina przygotowana do kondensacji jak wyżej, jest cieczą, co ułatwia w znacznym stopniu dalsze manipulacje tym półproduktem.

II. Kondensacja chlorowanej parafiny z węglowodorem aromatycznym w obecności AlCl_3

Węglowodorem aromatycznym, który w większości doświadczeń stosowano w procesie kondensacji z chlorowaną parafiną był sublimowany naftalen. Przeprowadzono również próby kondensacji z benzenem i ksylenem. Warunki prowadzenia kondensacji ilustruje załączona tabela (I). Zaznaczyć należy, że dane z literatury wskazują, jako właściwy czas trwania kondensacji 2 do 3 godzin. W biegu pracy stwierdzono jednak, że w wyniku tak krótko prowadzonej kondensacji nie otrzymuje się produktów obniżających temperatury krzepnięcia olejów smarowych. Czas trwania kondensacji powinien wynosić od 12 do 24 godzin. Szerokie granice temperatur, jakie podano w tabeli przy poszczególnych doświadczeniach, należy rozumieć jako temperatury początku i końca reakcji. Temperaturę podnoszono stopniowo w czasie biegu reakcji.

Ciekawe spostrzeżenie, dokonane w toku pracy odnosi się do wpływu rozpuszczalnika na przebieg kondensacji. Na podstawie licznych doświadczeń udało się mianowicie ustalić, że rozpuszczalnik wywiera decydujący wpływ na bieg procesu i że dobór odpowiedniego rozpuszczalnika jest istotnym warunkiem otrzymaniażądanego produktu. Do takich rozpuszczalników zaliczyć należy przede wszystkim chlorek etyle-

nu i inne chlorowane węglowodory. Nie nadają się natomiast do tego celu zalecane w literaturze obojętne rozpuszczalniki typu nafty, czy benzyny.

Również i katalizator powinien być odpowiednio dobrany. Świeżo sublimowany chlorek glinu powoduje zbyt burzliwy przebieg reakcji i daje niepożądane produkty o charakterze gumy. Stosowany w tym procesie katalizator nie może być zbyt aktywny.

III. Wyodrębnianie i oczyszczanie produktu kondensacji

Po skończonym procesie kondensacji otrzymywano gęstą czarną lub czarnobrazową ciecz, składającą się z dwóch warstw, z których górna zawierała produkt kondensacji, rozpuszczony w rozpuszczalniku, a dolna składała się ze szlamu $AlCl_3$ i żywicy w postaci czarnej, ciągnącej się masy. Wyodrębnianie właściwego produktu odbywało się w sposób następujący: najpierw rozdzielano obie warstwy przez dekantację, po czym górną poddawano odwirowywaniu dla dokładniejszego oddzielenia resztek $AlCl_3$. Odwirowaną ciecz destylowano w celu usunięcia rozpuszczalnika, a pozostały po destylacji produkt rozpuszczano w eterze naftowym, lub lekkiej benzynie i na gorąco mieszano z ziemią odbarwiającą (używano do tego celu niemieckiego produktu „Terrany“).

Po kilkugodzinnym mieszanii z ziemią odbarwiającą produkt przesączało i przy pomocy destylacji usuwano z niego rozpuszczalnik. Ten sposób oczyszczania pozwalał z czarnych produktów otrzymywać ciemnozielone, lub żółtozielone substancje; dodatnie działanie ziemi adsorpcyjnej polegało także na odkwaszaniu produktów kondensacji.

IV. Próby nad obniżaniem temperatury krzepnięcia olejów smarowych przez dodatek otrzymywanych produktów

Przeprowadzone próby nad działaniem otrzymanych produktów na różne typy olejów smarowych uwidocznione są w tabeli II.

Sygnatury podane z prawej strony tabeli u góry oznaczają numery próbek produktów, na zasadzie których można sprawdzić, w jakich warunkach dane substancje otrzymano (tabela I). Produkty typu „Paraflow“ dodawano do olejów smarowych w ilości 1%.

Przeprowadzono również doświadczenia z użyciem mniejszej ilości omawianych produktów. Okazało się, że już przy stosowaniu wspom-

nianych substancji w ilości 0,7%, lub nawet 0,5% uzyskać można obniżenie temperatury krzepnięcia olejów w tych samych granicach, co przy dodatku 1%. Gdy natomiast stosować te produkty w ilości 0,2%, obniżenie temperatury krzepnięcia jest dużo mniejsze (np. z $+4^{\circ}C$ na $-9^{\circ}C$ podczas gdy dodatek 0,5% obniża temperaturę krzepnięcia tego samego oleju do $-23^{\circ}C$).

Istotnym osiągnięciem referowanej pracy jest fakt, że otrzymane w toku badań produkty mogą obniżyć temperaturę krzepnięcia pewnych olejów smarowych nawet do $-37^{\circ}C$, podczas gdy znane z opisów w literaturze produkty niemieckie, czy amerykańskie nie obniżają jej więcej, niż do minus dwudziestu kilku stopni.

Niespodzianką jest również wykazana zdolność obniżania temperatury krzepnięcia olejów smarowych, które były już poddawane procesom selektywnej rafinacji, więc nie powinny zawierać parafiny (olej 7, 8, 9, 10).

V. Oznaczanie własności otrzymywanych produktów i badanie wpływu ich dodatku na różne własności olejów smarowych

W załączonej tabeli (III) podane są niektóre własności dwóch próbek otrzymanych produktów, przy czym uwzględniono zmianę tych własności, występującą po odbarwieniu przy pomocy ziemi adsorpcyjnej. Jak widać z przytoczonych danych, próbki produktów różnią się między sobą własnościami (wiskoza, temperatura krzepnięcia, liczba kwasowa).

W tabeli IV zobrazowany jest wpływ dodatku produktów typu „Paraflow“ na własności oleju. Produkty użyto w ilości 1%, doświadczenia przeprowadzono na oleju, dla którego uzyskano największe obniżenie temperatury krzepnięcia (do $-37^{\circ}C$).

Jak widać z załączonej tabeli wpływ dodatku omawianych produktów na zmianę własności oleju (poza temperaturą krzepnięcia) jest bardzo mały. Pewne niewielkie obniżenie indeksu wiskozowego nie odnosi się zresztą do wszystkich próbek badanych produktów. Przytoczone wyniki pracy przemawiają za tym, że otrzymane w opisany sposób produkty typu „Paraflow“ mogą znaleźć zastosowanie praktyczne w przemyśle dla ulepszenia temperatury krzepnięcia olejów smarowych, pochodzących z ropy parafinowej.

Tabela I

Nr doświadczenia		13	14	15	16	17	18
Rodzaj chloroparafiny	zawartość Cl w procentach	13	13	13	13	13	13
	przygotow.	podgrz.	podgrz.	—	podgrz.	—	podgrz.
Rozpuszczalnik	rodzaj	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	$C_2H_4Cl_2$
	ilość m procentach	100	200	150	200	200	250
Ilość naftalenu w procentach		10	10	10	10	10	10
Ilość $AlCl_3$ w procentach		8	10	10	10	10	10
Inne dodatki stos. do kond. w procentach	ZnO	6	6	6	—	—	—
	karbazol	3	—	—	—	—	—
Czas wkraplania chloroparafiny (w godz.)		3	5	7	6	5	3
Czas prowadzenia reakcji (w godz.)		24	24	24	24	24	12
Temperatura		30° — 80° C	25° — 84° C	25° — 85° C	22° — 82° C	30° — 80° C	30° — 80° C
Charakterystyka otrzymanego produktu		b. gęsta czarna maź	b. lepka czarna maź	czarna gruzelk. maź	czarna maź	czarna zastygn. masa	czarna maź
Sygnatura próbki		II/2/100	II/2-1,50	IV/2-1/50	V/2-1/50	I 2-2/50	II/2-2,50

Tabela II

Wpływ dodatku „Paraflow“ na obniżenie temperatury krzepnięcia smarów

L. p.	Rodzaj oleju	Temp. krzepnięcia oleju	Temp. krzepn. oleju z dod. 1% »Parafł.«		
			II/2/100	II/2-1,50	IV/2-1,50
1	Olej maszynowy »Czechowice« 4-5 E	+4°	— 27°	— 30°	— 29°
2	Olej maszynowy »Czechowice« C M 4	+7°	— 30°	— 31°	— 37°
3	Olej maszynowy »UNRRA« 4-5°E	+1°	— 27°	— 30°	— 33°
4	Olej maszynowy »Jasło«	0°	— 26°	— 29°	— 27°
5	Olej maszynowy »Glinik«	— 2°	— 26°	— 26°	—
6	Olej samochodowy gęsty	— 3°	— 18°	— 17°	—
7	Olej samochodowy »Jedlicze«	— 12°	—	— 30°	—
8	Olej silnikowy super »UNRRA«	— 11°	— 25°	—	—
9	Olej lotniczy letni »UNRRA«	— 11°	— 22°	—	—
10	Olej maszynowy »UNRRA« 6-7° E	— 24°	— 30°	—	—
11	Olej parafinowy »Trzebinia«	+18°	+ 4°	—	—
12	Olej wulkanowy »Trzebinia«	+12°	— 3°	—	—

Tabela III

Własności	próbka II 2 (00)		próbka IV/2-1/50	
	przed odbarwie- niem	po odbarwie- niu	przed odbarwie- niem	po odbarwie- niu
wiskoza w 50° C	nie daje się oznaczyć, bo produkty zbyt lepkie			
wiskoza w 100° C	750,63 cSt. 99,08 E	104,76 cSt. 13,82 E	82,78 cSt. 10,92 E	— —
temperatura krzepnięcia	+14°C	+11 C	+22°C	+20°C
liczba kwasowa	13	0,6	25,5	0,65

Tabela IV

Wpływ dodatku produktów typu „Paraflow“ na własności oleju

Olej maszynowy »Czechowice« C. M. 4	olej sam	z dodatkiem 1% »Paraflow«		
		II/2/100	II/2 - 1/50	IV/2-1/50
wiskoza w 50°C	3,80 E	3,88 E	3,96 E	3,88 E
wiskoza w 100 C	1,49 E	1,49 E	1,49 E	1,50 E
indeks wiskozowy V ₁	40,0	30,5	24,1	42,8
liczba Conradsona	0,17	0,20	0,24	0,27
temperatura zapłonu	182 C	196°C	193°C	186 C
liczba kwasowa	0,2	0,2	0,2	0,6

Summary:

Preparation of compounds lowering the melting point of lubricating oils has been achieved by the condensation process of chloroparaffin with aromatic hydrocarbons.

Our method introduces the following preparatory treatments of chloroparaffin before it is used in the condensation process:

1. Freezing of crude chloroparaffin and pressing out the liquid chloroparaffin, from which the paraffin residue is filtered off.

2. Heating of chloroparaffin for half an hour to 300°C.

Several advantages result while using the above procedure:

1. Removal of the excess of unreacted paraffin from the starting materials makes possible avoiding of a troublesome process of removing it from the end-products.

2. Paraffin separated right after chlorination can be turned back for a repeated chlorination. Thus a better exploitation of the raw material is ensured.

3. Chloroparaffin prepared in this way is a liquid, which can be handled easier in the further steps.

The products of Paraflow type obtained by the use of the described method are added in 0,5% — 1,0% to different kinds of lubricating oils. They lower the melting points as follows:

Machine Oil „Czechowice“ 4—5° E from +40°C to —30°C

Machine Oil „Czechowice“ C. M. 4 from +70°C to —37°C

Machine Oil „UNRRA“ 4—5°E from +10°C to —33°C

Machine Oil „Jasło“ from 0°C to —29°C

Machine Oil „Glinik“ from —20°C to —26°C

Upon the addition of the discussed compounds even the refined oils show unexpectedly lower melting points, e. g. Motor Oil Super „UNRRA“ from —11°C to —25°C, aircraft oil „UNRRA“ from —11°C to —22°C.

Literatura:

1. Kalichewsky, Modern Methods of Refining Lubricating Oils, 168 — 177, New-York, USA, 1938.
2. G. H. B. Davis, Die Wirkung von „Paraflow“ auf krystalline Parafinstruktur, Zbt. I. 3655, 1933.
3. A. P. 1.815.022, Standard Oil Development of New Jersey.
4. A. P. 2.135.044, Zbt. I. 2116, 1939.
5. E. P. 493.557, Zbt. I. 2116, 1939.
6. A. P. 2.209.462, Zbt. I. 2620, 1941.
7. F. P. 856.807, C. II, 439, 1941.
8. Russ. P. 59.448, Zbt. II. 2622, 1942.
9. F. P. 834.992, Zbt. I. 4001, 1939.
10. A. P. 2.147.545, 2.147.546, 2.147.547, Zbt. I, 3671, 1939.
11. F. P. 834.992, Zbt. I, 4001, 1939.
12. Angew. Chem. 51,847 — 853, 1938.
13. Zbt. II, 1611, 1939, russ. Aserb. Nefij. Chosj. 18, Nr 3, 66—71, 1938.

Metoda kolorymetryczna szybkiego oznaczania sodu i potasu w mieszaninach ich soli

Z. Błaszowska i A. Szperl

Wynalezienie szybkiej metody ilościowego oznaczania sodu i potasu było podyktowane pracami, dotyczącymi wymienników jonowych. W pracach tych otrzymywano duże ilości próbek o nieznanej zawartości Na i K. Tak ilość próbek, jak i czas potrzebny na oznaczenie tych kationów według wymagań analizy klasycznej, skierowało nas na drogę poszukiwań metod szybszych, choćby nawet mniej dokładnych.

W poszukiwaniu takich metod zwróciliśmy uwagę na metodę kolorymetrycznego oznaczania potasu, ogłoszoną przez Caley'a w roku 1931 ¹⁾.

Caley podaje, że wychodząc z KCl, po przeprowadzeniu go w sól kwasu pikrynowego, można określić na drodze kolorymetrycznej zawartość potasu, bowiem stopień absorpcji światła jest funkcją stężenia pikrynianu potasu. W pracy tej podano, że: 1) istnieje górna granica (20 mg) zawartości Na (nie zaznaczono zresztą w stosunku do jakiej ilości K), powyżej której nie można oznaczać kolorymetrycznie potasu, oraz 2) niemożliwe jest oznaczanie tych kationów wychodząc z siarczanów.

W badaniach naszych postanowiliśmy przede wszystkim sprawdzić metodę Caley'a, a następnie dostosować ją do równoczesnego oznaczania sodu i potasu oraz znaleźć drogę kolorymetrycznego oznaczania, wychodząc z siarczanów.

Pierwsza część naszej pracy polegała na zrekonstruowaniu prac Caley'a, dotyczących kolorymetrycznego oznaczania K, wychodząc z chlorku potasu.

Kolorymetryczna metoda oznaczania potasu polega na tym, że chlorek potasowy przeprowadzony za pomocą kwasu pikrynowego w pikrynian potasu, odmyty następnie od nadmiaru kwasu pikrynowego eterem etylowym i rozpuszczony w zawsze jednakowych ilościach wody, daje żółte zabarwienie, którego intensywność wzrasta w miarę wzrostu zawartości pikrynianu potasu w roztworze; przez to wzrasta też i absorpcja światła, stwierdzona kolorymetrycznie.

W celu ustalenia funkcjonalnej zależności stopnia absorpcji światła od stężenia roztworu

pikrynianu potasu przygotowaliśmy, podobnie jak Caley, roztwór wzorcowy zawierający 1 mg K w 1 ml wody. Roztwór taki otrzymuje się przez rozpuszczenie 1,907 g chemicznie czystego KCl w kolbie miarowej przez dopełnianie wodą do 100 ml. Następnie różne ilości roztworu wzorcowego, w którym a ml roztworu równa się a mg kationów odparowywaliśmy do sucha, rozpuszczaliśmy osad w 1 ml wody i uzyskiwaliśmy pikryniany przez zadawanie wodnego roztworu KCl alkoholowym nasyconym roztworem kwasu pikrynowego. Pikrynian potasu jest bardzo słabo rozpuszczalny w alkoholu i prawie nierozpuszczalny w eterze etylowym i dzięki temu może być wytrącany alkoholem i przemywany eterem. Eter rozpuszcza wolny kwas pikrynowy. Osad pikrynianu potasu rozpuszczano w zawsze jednakowych ilościach wody destylowanej, a następnie kolorymetrowano. Tablica 1 wskazuje wyniki kolorymetrowania, przy czym wyniki tu przedstawione, jak i wszystkie przytoczone niżej są wynikami średnimi przynajmniej trzech równoległych wykonanych próbek.

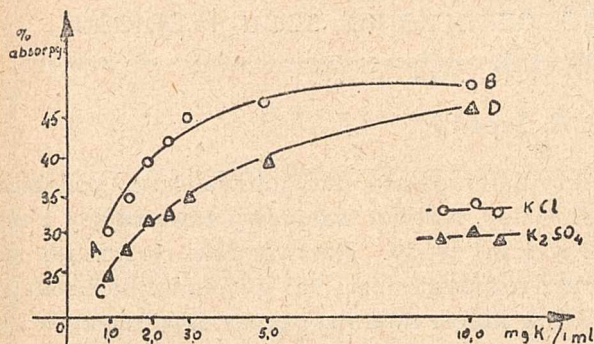
Tablica 1

Zależność absorpcji światła od ilości K w roztworze.

Ilość K mg/ml	% absorpcji
1,0	29,0
1,5	36,0
2,0	38,5
2,5	42,0
3,0	43,5
5,0	45,5
10,0	47,0

Wykres na rys. 1 przedstawia na krzywej AB właśnie tę linię i punkty dla próbek wzorcowych sporządzonych z KCl. Na wykresie 2 mamy wskazaną zależność ekstynkcji, to jest wartości obliczonych ze wzoru $E = \frac{I}{I - \frac{a}{100}}$

gdzie a — oznaczenie kolorymetryczne, zależne od stężenia K w odpowiednim roztworze pikrynianu.



Rys. 1

Wykres zależności absorpcji światła od stężenia pikrynianów K w roztworze.

Jeśli zależność absorpcji światła od stężenia K jest funkcją logarytmiczną, to zależność ekstynkcji od stężenia K winna być funkcją prostoliniową. W takim przypadku wykres ekstynkcji może ułatwić posługiwanie się krzywą przy oznaczaniu zawartości K w badanych próbkach.

Badania przeprowadzone przez nas potwierdziły spostrzeżenia Caley'a, przy czym na skutek posługiwania się prawdopodobnie mniej precyzyjnymi aparatami (kolorymetr Dubosq'a, lub biologiczny) Caley miał wyniki o większym błędzie, niż uzyskane w naszej Pracowni.

Zestawienie wyników podajemy niżej:

Tablica 2

Porównanie procentów błędów pomiarów Caley'a i naszych.

Ilość K mg/ml	B ł ą d w %	
	Caley	nasze pomiaru
1,0	30,0	0
1,5	13,9	- 3,3
2,0	15 — 20	+ 7,5
2,5	0	+ 2,0
3,0	3,3	+ 50
5,0	2,0	0
10,0	0	0

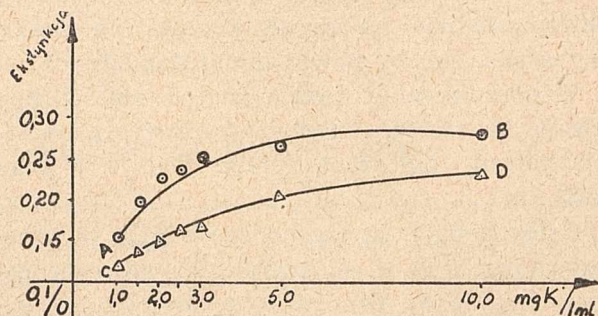
Należy tu nadmienić, że usprawnienie posługiwania się aparatami i dokładniejsze wykonywanie szablonowych procesów chemicznych, pozwoliło zmniejszyć błąd do 2%, a nawet jak ostatnie wyniki wskazują do 1% (w szczególnych przypadkach do 0,5%).

Dalsze badania, o których będzie mowa niżej wykonaliśmy według własnych pomysłów i na zasadzie własnych obliczeń. Pracownia nasza miała za zadanie opracowanie takiej metody, któraby dała możliwość oznaczania potasu prze-

de wszystkim w siarczanach, następnie, aby dała możliwość równoczesnego oznaczania potasu i sodu.

Dażeniem naszym było wynalezienie sposobu oznaczania kationów Na i K dla wszystkich stężeń, tj. od 100% Na, poprzez wszelkie mieszaniny Na i K, do 100% K.

Zasada i sposób badań. Mając sole kwasu siarkowego Na i K najważniejsze jest przeprowadzić je w chlorki, z których poprzez pikryniany można określić stopień absorpcji światła.



$$E = \lg \frac{I}{I - A/100}$$

Rys. 2

Wykres ekstynkcji zależności absorpcji światła od stężenia pikrynianów K w roztworze.

Na podstawie pracy Caley'a można było przypuszczać, że oznaczenie to da się wykonać, o ile próbka zawiera poniżej 20 mg Na/1 ml. Stosując tedy np. ilości 10 mg Na/1 ml w postaci siarczanu można przeprowadzić go w chlorek za pomocą chlorku baru, a następnie w pikrynian, oznaczany kolorymetrycznie. Początkowo wykonano próby czystym K_2SO_4 bez dodatku Na_2SO_4 . Rezultat był pomyślny, a wyniki graficzne podano na wykresach (rys. 1 i 2), na krzywych C—D. Przesunięcie krzywej w dół, w stosunku do linii K z KCl wynika stąd, że początkowo do wytrącania siarczanów chlorkiem baru stosowano słabe zakwaszenie HCl, skutkiem czego prawdopodobnie nie cała masa K_2SO_4 prbereagowała. Inny kształt krzywej należy tłumaczyć udziałem Ba w reakcji z kwasem pikrynowym, co wpłynęło na natężenie żółtego zabarwienia roztworu mieszaniny pikrynianów K i Ba. Stwierdzono, że i w tym przypadku istnieje ilościowo zależność absorpcji światła od ilości K, wobec czego od razu przystąpiono do wyznaczenia krzywej zależ-

ności absorpcji światła od zawartości Na i K, jako mieszaniny soli tych kationów.

Wszelkie obliczenia stechiometryczne wykonano według niżej podanych ciężarów atomowych i cząsteczkowych:

K	—	39,10	Na	—	22,99
K ₂	—	78,20	Na ₂	—	45,99
KCl	—	74,56	NaCl	—	58,45
K ₂ SO ₄	—	174,25	Na ₂ SO ₄	—	142,05
		Ba	—		137,36
		BaCl ₂	—		208,27
		BaSO ₄	—		233,42
		BaCl ₂ ·2H ₂ O	—		244,31

(NO₂)₃ C₆H₂OH — 229,11, HCl — 36,46.

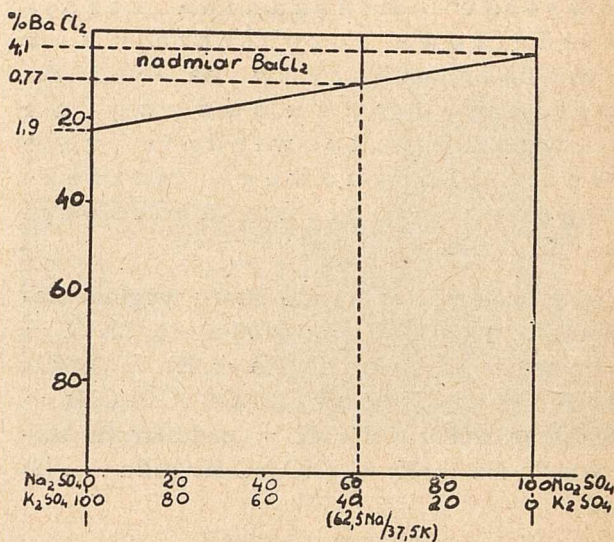
Przed wszystkim należało zbadać czy nadmiar BaCl₂, użyty do reakcji zupełnego strącania siarczanów, nie będzie przeszkadzał w dalszych procesach. Usuwanie nadmiaru SO₄'' w inny sposób np. przez otrzymywanie produktów lotnych, a więc takich, które można odpędzić w dalszym biegu procesu, spowodować musi podrożenie kosztów a przede wszystkim znacznie przedłuży czas wykonania oznaczenia. Z uwagi na podobne właściwości pikrynianu Ba do pikrynianów Na i K²⁾ postanowiono pozostawić ten nadmiar Ba, a jedynie ustalić jego ilość w stosunku do Na₂SO₄, jako związku wymagającego większego zużycia BaCl₂, niż wymaga tego taka sama ilość gramów K₂SO₄. Zasadniczo wystarczający jest i stosowany w analizie ilościowej 3% nadmiar odczynnika. Można również dobrać dogodny ze względów technicznych dowolny inny nadmiar, byle był równy, lub większy od 3 %. Wszelkie obliczenia, których wyniki są niżej podane, wykonane były dla stosunków molowych, a przeliczenia na stosunki wagowe wykonane były przy założeniu, że do reakcji używamy 2% roztworów Na i K w łącznej ilości 20 ml, która to ilość czystych soli, lub ich mieszanin równa się 100% mieszaniny badanej. Jeżeli więc według wzoru:

a % moli Na₂SO₄ + (100-a) % moli K₂SO₄ + 100 % moli BaCl₂ + nadmiar (w stosunku do Na) % moli BaCl₂ = a % moli 2 NaCl + (100-a) % 2KCl + nadmiar (w stos. do mieszaniny Na i K) % moli BaCl + BaSO₄ (osad). (1)

na 20 ml 2%-owego roztworu mieszaniny Na i K użyjemy również 20 ml

roztworu BaCl₂·2H₂O, to przy 3,6 % roztworze BaCl₂·2H₂O w stosunku do Na — niezużyty BaCl₂ będzie stanowił 4,1 %, a dla K 21,9%.

Ze wzoru tego można wyliczyć ilość niezużytego BaCl₂ dla każdego stosunku soli Na i K, jeśli suma mieszaniny wynosi 100 %. Obraz tego mamy przedstawiony na wykresie rys. 3.



Rys. 3.

Graficzny obraz wytrącania chlorków Na i K za pomocą BaCl₂.

Do tego rodzaju postępowania upoważniają nas następujące powody:

1. alkoholowy roztwór kwasu pikrynowego tworzy żółty osad pikrynianu baru,
2. wyżej podana ilość nadmiaru jest zupełnie wystarczająca dla każdego stosunku Na do K,
3. do procesu używa się zawsze jednakowych wagowych ilości badanych mieszanin, mających różny % zawartości jednego składnika w stosunku do drugiego, rozpuszczonych w jednakowych ilościach wody, oraz jednakowych ilości BaCl₂ również rozpuszczonych w jednakowych ilościach wody,
4. w miarę wzrostu ilości Ba wzrasta ilość pikrynianu Ba, a więc wzrasta żółte zabarwienie, co pociąga wzrost absorpcji światła.

Metoda wyżej przytoczona nie byłaby słuszną tylko w tym przypadku (nie istniejącym zresztą), gdyby wzrost stężenia K w stosunku do Na obniżał stopień absorpcji światła.

Można więc stwierdzić, że:

jeśli do jednakowych ilości mieszanin, o różnym składzie

siarczanów sodu i potasu, rozpuszczonych w jednakowych ilościach wody, dodawać zawsze jednakowe ilości chlorku baru, wystarczające z określonym nadmiarem do zupełnego wytrącenia siarczanów, rozpuszczone również w jednakowych ilościach wody, to powstaje mieszanina trójskładnikowa rozpuszczalnych w wodzie chlorków Na, K i Ba, tworzących rozpuszczalne w wodzie odpowiednie sole kwasu pikrynowego, uzależniające stopień absorpcji Na, K i Ba.

Twierdzenie to w formie wzoru wygląda następująco: $a\% 2\text{NaCl} + (100-a)\% 2\text{KCl} + \text{nadmiar (w stosunku do Na + K)}\% \text{BaCl}_2 + 6(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} = a\% 2(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{ONa} + (100-a)\% 2(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OK} + \text{nadmiar (w stosunku do Na + K)}\% (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}/_2\text{Ba}$. . (2) stąd

$$\% \text{ absorpcji światła} = f(2). \quad (3)$$

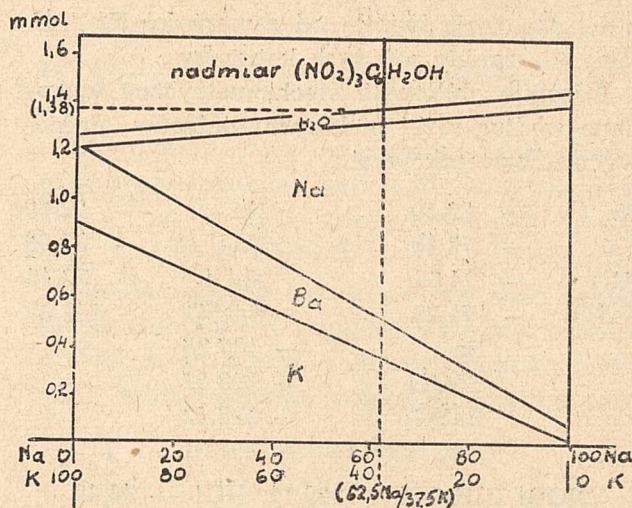
Dla funkcji tej istnieje szczególny przypadek, gdy stopień absorpcji światła dla Na równa się stopniowi absorpcji światła dla K i wówczas funkcja ma postać:

$$\% \text{ absorpcji światła} = f(\% \text{ niewyreagowanego BaCl}_2).$$

b) w przypadku 100% K zużycie wynosi dla K = 0,899 mmola kw. pikr.
dla 21,9% *) Ba = 0,322 „ „ „
„ 1 ml H₂O = 0,054 „ „ „
R a z e m 1,275 „ „ „

b) w przypadku 100% Na zużycie wynosi dla Na = 1,343 „ „ „
dla 4,1% *) Ba = 0,060 „ „ „
„ 1 ml H₂O = 0,054 „ „ „
R a z e m 1,457 „ „ „

i jeśli użyjemy do reakcji 5 ml roztworu (kwasu pikrynowego rozpuszczonego w spirytusie w ilości 7,596%, roztwór nasycony w 20°), to zużycie na jedną próbkę będzie wynosiło 1,660 mmola, a więc nadmiar kwasu pikrynowego wynosić będzie 13,93%. Nadmiar ten całkowicie powinien wystarczać nawet w przypadku pewnego nieznacznego nadmiaru H₂O, ponad 1 ml.



Rys. 4

Graficzny obraz reakcji kwasu pikrynowego z chlorkami Na, K i Ba oraz wodą (na 1 ml mieszaniny badanych chlorków - 5 ml nasyconego (w 20°C) roztworu alkoholowego kwasu pikrynowego).

Wykres na rys. 4 przedstawia nam graficznie ilości niewyreagowanego BaCl₂, jak również Na, K i H₂O biorących udział w reakcji tej mieszaniny z kwasem pikrynowym, oraz milimolowe ilości kwasu pikrynowego potrzebne na wytrącenie pikrynianów Na, K i Ba i na nasycenie wody użytej do reakcji. Nasycony roztwór kwasu pikrynowego w alkoholu absolutnym zawiera 6,23% kwasu pikrynowego (w 20°). W naszych warunkach, przy stosowaniu spirytusu 94,5% roztwór ten zawiera 7,596% (w 20°).

Wobec tego, jeśli

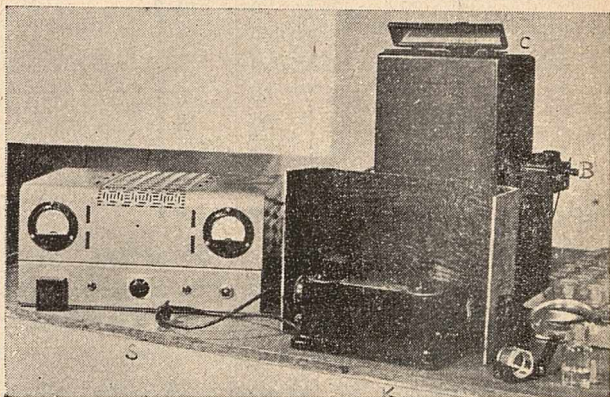
Metodyka pomiarów i aparatura. Odrębną grupę czynności stanowi kolorymetrowanie. Używając kolorymetru Lange'go ³⁾ mamy możliwość „uczulania” skali, która to czynność polega na zwiększeniu rozpiętości skali zasadni-

*) patrz str. 5.

czej przez odpowiednie użycie przesłony przy jednej z komórek fotoelektrycznych. W naszych pomiarach użyliśmy 5-ciokrotnego „uczulenia” skali to znaczy zwiększyliśmy dokładność pomiarów pięciokrotnie. Przy takiej precyzji, dzięki której 1 podziałka nowej skali jest równa 0,2 podziałki skali zasadniczej obsługa kolorymetru wymaga specjalnej uwagi i pieczołowitości. Przede wszystkim należy zwracać baczność uwagę, aby tak w czasie pomiarów, jak i w przerwach pomiędzy pomiarami unikać bocznego oświetlenia fotokomórek, a więc należy badanie wykonywać w ciemni, w przerwach pomiędzy badaniami oświetlenie żarówką elektryczną najlepiej kierować na sufit, nigdy zaś w kierunku kolorymetru. Po zainstalowaniu kolorymetru w ciemni należy odczekać pewien okres czasu, aż do ustalenia się wskazówki galwanometru bez poruszania regulatorów i do ścisłego powracania jej na punkt zerowy. Różnice napięć źródła prądu zasilającego powodują dość znaczne nawet wahania galwanometru, skutkiem czego, przy użyciu miejskiej sieci elektrycznej, konieczne jest zastosowanie stabilizatora napięcia prądu. W pracach naszych stosowano początkowo baterię akumulatorów, jednakże bez dodatnich rezultatów, gdyż i w tym przypadku napięcie nie jest ściśle stałe i maleje stopniowo tak, że nie ma się pewności, czy różnica napięć między oznaczeniami wzorcowymi i następnymi nie wpływa na zwiększenie błędu. Następnie należy baczność uwagę zwracać na czystość naczynek do kolorymetrowania, które czy to pod wpływem nielotnych substancji z resztek eteru, czy na skutek specjalnego działania pikrynianów, pokrywają się już po kilkakrotnym użyciu tej samej kiuwety, natłosem matującym powierzchnię szkła. Przemysłowanie kiuwet produkcji Lange’go może być dokonywane (z pewną ostrożnością) nawet stężoną mieszaniną chromową, łatwo z kolei usuwaną za pomocą wody. W czasie precyzyjnego oznaczania stopnia absorpcji, przy pomocy aparatury wskazanej na fotografii, należało liczyć się oczywiście ze wstrząsami, na które reagują czułe galwanometry. Pożyteczne jest mieć podstawę opartą na oddzielnym fundamencie, na której ustawia się galwanometr. Wreszcie stwierdzonym warunkiem dokładnego kolorymetrycznego oznaczania pikrynianów, jest (wbrew twierdzeniu Caley’a), oznaczanie w za-

wsze jednakowych odstępach czasu ze względu na starzenie się roztworów pikrynianów. Doświadczalnie stwierdzono, że pomiędzy wynikami badań, wykonanymi w ciągu 2—3 godzin od chwili sporządzania roztworów, a wynikami badań po 24 godz., różnice oznaczeń w niektórych przypadkach dochodziły nawet do 10%.

Do utrzymania stałej temperatury (20°) przy wytrącaniu pikrynianów posługiwano się ultra-termostatem Hoepplera.



Rys. 5

Fotografia aparatury.

Kolorymetrowanie dokonane było przy pomocy zespołu aparatów, wskazanych na fotografii (rys. 5), gdzie:

- S — stabilizator napięcia prądu zmiennego, utrzymujący napięcie w granicach ± 1 V, Firmy „Electronic Devices Co Ltd — Toronto — Canada”
- K — kolorymetr typu i Firmy „Lange-Original” Nr 2593
- C — galwanometr typu „Multiflex - Galwanometr MG1”, Firmy „Dr B. Lange” oraz
- B — bocznik do wyżej wzmiankowanego galwanometru tegoż typu i Firmy.

Sposób wykonania badań. Przy wyznaczaniu krzywej zależności absorpcji światła od stężenia kationów zawartych w mieszaninie Na, K i Ba, odważamy ściśle po 10,000 g Na_2SO_4 oraz K_2SO_4 i odważki te rozpuszczamy osobno w kolbach miarowych dopełniając wodą do 500 ml. Są to roztwory ściśle 2%. Następnie odważamy 36,000 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i w kolbie miarowej dopełniamy wodą do 100 ml, uzyskując w ten sposób roztwór 3,6%. Biuredami jednego typu dla wszystkich trzech roztworów, z jedna-

kową dokładnością odmierza się objętości roztworów Na_2SO_4 i K_2SO_4 według tabelki niżej podanej:

Tabela 3.

Na_2SO_4		K_2SO_4	
‰	ml	‰	ml
0	0	100	20
10	2	90	18
20	4	80	16
30	6	70	14
40	8	60	12
50	10	50	10
60	12	40	8
70	14	30	6
80	16	20	4
90	18	10	2
100	20	0	0

Oba roztwory odmierza się do jednej zlewki, przez co powstaje mieszanina a ‰ jednego składnika i $100-a$ ‰ drugiego. Do mieszaniny tej dodaje się 1 ml chemicznie czystego HCl (1,18—1,19) i około 10 ml wody. Do innej zlewki odmierza się zawsze 20 ml 3,6‰ wodnego roztworu $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i dodaje się również 10 ml wody. Roztwory te podgrzewa się do temperatury 90° — 95° , a następnie zlewa się razem. Lepiej jest wlewać roztwór BaCl_2 do roztworu mieszaniny, albowiem lepiej wówczas zachodzi krystalizacja BaSO_4 . Dobrze wymieszane roztwory wygrzewa się około 15 minut w temperaturze poniżej wrzenia w zlewce nakrytej szkłem zegarkowym. Najczęściej w tym czasie zachodzi całkowite opadnięcie osadu i sklarowanie cieczy. Niewyreagowany BaCl_2 możemy ilościowo wyliczyć ze wzoru:

$$\% \text{ niewyreagow. Ba} \Rightarrow 0,041 \% \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,219 \% \text{ K}_2\text{SO}_4 \dots \dots \dots (4) *$$

Roztwór oddzielamy od osadu sączeniem na gorąco przez sączonek papierowy (z czarnym paskiem). Osad przemywa się gorącą wodą trzykrotnie takimi ilościami wody, aby suma przesączów nie przekraczała 100 ml. Po przesączeniu, w kolbie miarowej dopełnia się roztwór mieszaniny soli Na, K i Ba wodą do 100 ml.

W celu przeprowadzenia analizy próbki siarczanów Na i K o nieznanym składzie procentowym, należy sporządzić z badanej substancji odważkę 0,4000 g, rozpuścić w kolbie miarowej, dopełniając do 20 ml wodą. Następnie wytrąca

się siarczany za pomocą BaCl_2 sposobem podanym wyżej, pamiętając o dodaniu 1 ml HCl i 10 ml wody do badanej próbki. Wyżej opisane czynności a więc odważanie, rozpuszczanie substancji, odmierzanie objętości do wytrącenia siarczanów, wygrzewanie, wytrącanie siarczanów, sklarowanie przesączu, odsączenie i przemycie trwa około 55 minut.

Z roztworu chlorków Na, K i Ba pipetą kapilarną, dokładnie wycechowaną odmierza się 5 ml do małej kolbki stożkowej, po czym na piecyku elektrycznym odparowuje się niemal całą zawartość, nie doprowadzając jednak cieczy do wrzenia, a następnie resztę zawartości odparowuje się do sucha w suszarce w temperaturze 120 — 130° . Do otrzymanego osadu, dodaje się na zimno dokładnie odmierzony 1 ml wody, w celu rozpuszczenia chlorków.

Do tego roztworu pipetuje się 5 ml alkoholowego nasyconego roztworu kwasu pikrynowego.

Czynności te, a więc odparowanie, ostudzenie, zadanie wodą i zadanie kwasem pikrynowym trwają najwyżej 15 minut.

Pikryniany Na, K i Ba wytrącają się w temperaturze 20° w ciągu około 45 minut przy czym co 5 minut należy zawartość kolby mieszać, w celu uzyskania lepszej i szybszej sedymentacji. Temperatura 20° jest optymalna dla reakcji, biorąc pod uwagę rozpuszczalność kwasu pikrynowego i wytrącanie się pikrynianów w roztworze alkoholowym ¹⁾. Wygrzewanie należy prowadzić w termostacie.

Po wykrystalizowaniu pikrynianów, (zawsze w jednakowym czasie), należy na lejku Schotta IG3 odsączyć pikryniany, odmyć je eterem etylowym z nadmiaru kwasu pikrynowego aż do zupełnego zaniku żółtego zabarwienia przesączu, a następnie po odciągnięciu za pomocą pompki wodnej resztek eteru, rozpuścić na sączku pikryniany niewielką ilością wody. Całkowite rozpuszczanie pikrynianów poznaje się po zaniku żółtej barwy w ostatnich kroplach przesączu. Przesącz pikrynianów dopełnia się w kolbie miarowej do 50 ml i kolorymetruje się z zachowaniem wszystkich wyżej podanych zastrzeżeń.

Wytrącanie pikrynianów, odsączenie, przemycie i rozpuszczenie oraz dopełnienie wodą do 50 ml trwa około 50 minut. Kolorymetrowanie,

*) patrz str. 5.

wraz z nastawieniem żądanej skali i przemyciem kiuwet nie przekracza 15 minut.

Zalecane jest, o ile na to czas i ilość próbki pozwala, przeprowadzać trzy równoległe badania począwszy od sporządzania odważek wyjściowych, a w każdym razie konieczne jest prowadzenie trzech równoległych badań począwszy od odparowywania roztworu chlorków.

Dokonanie obliczeń, wyprowadzenie średnich i wyznaczenie punktów zależności absorpcji światła od procentowej zawartości kationów Na i K w mieszaninie, pozwala na wykreślenie krzywej. Mając krzywą wzorcową, możemy przystąpić do oznaczenia procentowej zawartości Na i K w badanych próbkach o nieznanym składzie.

Linia wzorcowa. Wyniki wykonania krzywej wzorcowej dla mieszanin różniących się między sobą o 20% wzajemnego składu zamieszczamy niżej na tabl. 4, zaś wykres zależności absorpcji światła oraz wykres zależności ekstynkcji na rys. 6 i 7. Na wszystkich wykresach i we wszystkich podanych wynikach umieszczono dane dla układu 62,5 % Na / 37,5 % K. Układ ten był traktowany przez nas, jako próbka o nieznanej zawartości Na i K i przykładowo podawany przy obliczeniach.

Tablica 4

Zależność absorpcji światła od %owej zawartości pikrynianów Na, K i Ba w 50 ml roztworu wodnego

(prąd stabilizowany zasilaający kolorymetr 190 ± 1 v.)

1 podziałka = 0,5% absorpcji. Kolorymrowanie bez filtrów

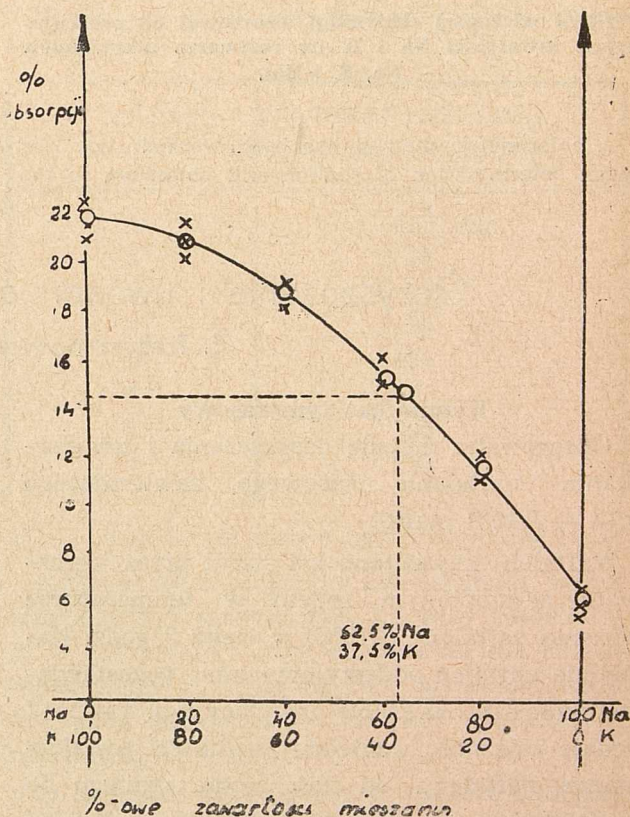
Zawartość %Na/%K	Notowanie % absorpcji				ekstynkcja (średnia)	Śr. błąd dośw. w %
	I	II	III	śred.		
0/100	22,5	21,0	21,5	21,6	0,105	4,16
20/80	21,5	20,0	21,0	20,8	0,1005	3,85
40/60	19,0	18,0	18,5	18,5	0,089	2,70
60/40	16,0	15,0	15,0	15,3	0,073	4,57
80/20	12,0	11,0	11,5	11,5	0,054	4,35
100/0	66,5	6,0	5,5	6,0	0,027	8,33
625/375	14,5	15,0	15,0	14,7		

Przydatność metody kolorymetrycznej. Porównując nasze oznaczenia z oznaczeniami analizy klasycznej, określającymi ilościowo zawartość Na i K, należy stwierdzić, że tam gdzie do-

kładność naszej metody jest wystarczająca, istnieją motywy przekonywujące dla jej stosowania. Na podstawie doświadczenia możemy stwierdzić, że jedna osoba wykona metodą kolorymetryczną w tym samym czasie dwa razy więcej oznaczeń, a cena spada do 43,3% ceny analizy klasycznej.

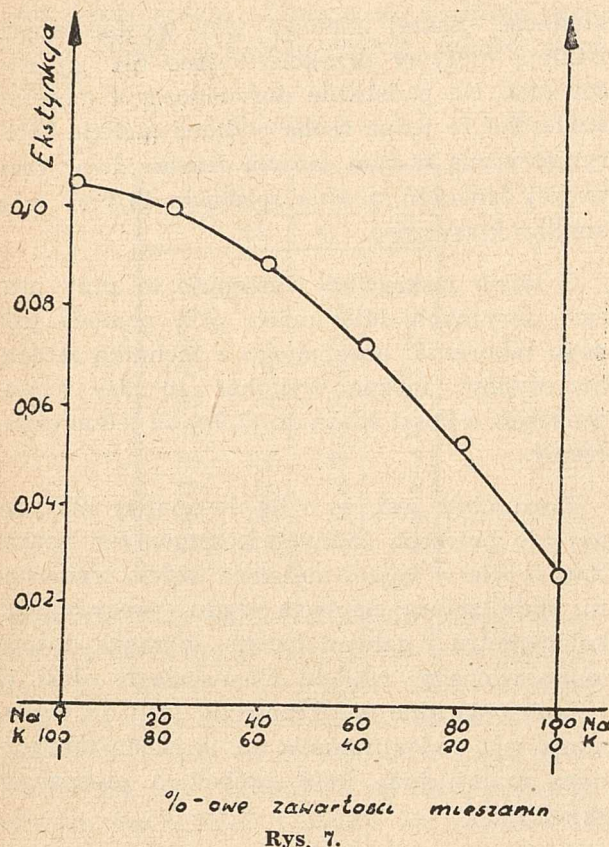
O wiele jaskrawiej występuje to przy pracach seryjnych. Mianowicie przy pomocy jednego laboranta, obeznanego z techniką strącania osadów, można wykonać 10 razy więcej oznaczeń, a koszt spada do 11,9% za jedno oznaczenie.

Zrozumiałe jest, że o ile do analizy klasycznej nie potrzeba żadnych kosztownych aparatów, o tyle w naszej metodzie użycie termostatu, stabilizatora napięcia prądu, precyzyjnego kolorymetru i galwanometru wymaga dużego jednorazowego wkładu finansowego. Jest to jednak opłacalne w przypadku, jeśli do wykonania tego rodzaju analiz np. w ruchu fabrycznym, mamy dużą ilość próbek o nieznanym składzie.



Rys. 6

Wykres wzorcowy zależności absorpcji światła od procentowych zawartości Na i K (w roztworze pikrynianów Na, K i Ba).



Rys. 7.

Wykres zależności ekstynkcji wzorcowej od procentowych zawartości Na i K (w roztworze pikrynianów Na, K i Ba).

Summary

A colorimetric method has been worked out for quick determination of sodium and potassium in the

mixture of their salts. The work was based on Caley's method dealing with the determination of small amounts of potassium.

Application of Caley's method was attempted in this laboratory e. i. determination of both potassium and sodium in the mixtures of different percent composition.

Our method was developed for determination of both elements in the mixture of their sulphates.

The method consisted in transforming Na and K sulphates into corresponding chlorides by barium chloride, given with the definite excess. The resulting chlorides (Na, K, Ba) were next converted into picrates. The aqueous solutions of picrates were examined colorimetrically. The diagrams were obtained illustrating the relation between the absorption or extinction and the percent content of sodium and potassium. In these diagrams the definite amount of barium chloride added was included. On the basis of those standard curves the composition of the unknown Na-K salt mixture can be determined.

The discussed method can give the results with the accuracy ranging from 1% to 0.5% in case of more precise colorimetric measurements.

Literatura:

1. Caley, E. R. J. Am. Chem. Soc., 53, 541, (1931).
2. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, VI, 265 (1923).
3. C. A., Decin. Sub. Index, 1927 — 36, P — Z, 6619.
4. Lange, B., Kolrimetrische Analyse, Verlag Chemie, Berlin (1944).

Oczyszczanie i uwodornianie naftalenu do tetraliny

E. Treszczanowicz i St. Ciborowski

Komunikat tymczasowy

Opracowano metodę oczyszczania i uwodorniania naftalenu surowego, zawierającego 0,13 — 0,15% siarki.

Naftalen oczyszczano od siarki przez ogrzewanie ze stopionym sodem w temperaturze wrzenia naftalenu (218°C) w ciągu 3 godz. Następnie naftalen oddestylowywano, pozostawiając około 10% w kolbie destylacyjnej. Tablica I podaje zależność względnej szybkości uwodorniania naftalenu od ilości sodu użytego do oczyszczania, przyjmując szybkość uwodorniania równą 1,0 dla ilości $\pm 1\%$ sodu. Katalizatorem stosowanym przy tych próbach były tlenki CuO i Cr₂O₃ na nośniku żelu SiO₂.

Tablica I.

Ilość sodu	Względna szybkość uwodornienia
1	1,0
0,85	1,0
0,5	0,3
0,3	0,02
0,0	0,0

Stwierdzono, iż naftalen oczyszczony w podany wyżej sposób zawiera jeszcze około 0,01% siarki, lecz zwiększenie ilości sodu nie prowa-

dzi do zwiększenia szybkości uwodorniania naftalenu.

Próby uwodorniania oczyszczonego naftalenu przeprowadzono w autoklawie obrotowym ze stali kwasoodpornej metodą periodyczną. Szybkość reakcji określono ze spadku ciśnienia wodoru z biegiem czasu. Stopień uwodornienia określano z ilości zużytego wodoru i współczynnika załamania światła w produkcie reakcji. Obydwie metody dawały wyniki zgodne.

Zbadano kilka katalizatorów z pośród których najdokładniej dwa:

1) CuO i Cr_2O_3 na nośniku żelu SiO_2 , otrzymywany przez osadzenie na SiO_2 azotanu miedzi i kwasu chromowego, a następnie rozkład tych soli do tlenków w temperaturze 450°C .

2) Nikiel na nośniku Al_2O_3 otrzymywany przez jednoczesne wytrącanie $\text{Ni}(\text{OH})_3$ i Al_2O_3 , przemycie, suszenie i redukcję wodorem $\text{Ni}(\text{OH})_3$ do Ni metalicznego.

Wobec katalizatora $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ naftalen uwodorniano wodorem elektrolitycznym, ponieważ katalizator niklowy zatrzuwa się od CO , wobec $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ na SiO_2 — wodorem elektrolitycznym oraz wodorem z gazu koksowniczego, zawierającym około 2% CO i około 0,004 g siarki m^3 .

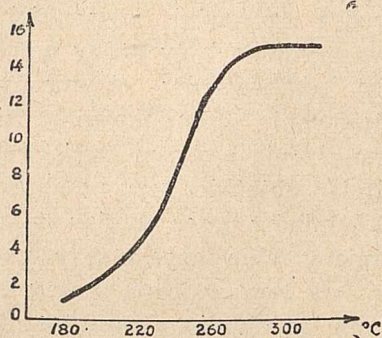
Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiają się następująco:

1) *Uwodornianie wobec katalizatora $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ na SiO_2 .*

a) Wpływ temperatury na szybkość reakcji uwodorniania naftalenu przedstawiony jest na wykresie 1. Szybkość reakcji w temperaturze 180° przyjęto za równą 1.

WYKRES 1

Szybkość uwodorniania naftalenu w zależności od temperatury Katalizator $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ na żelu SiO_2



b) Wpływ ciśnienia na szybkość reakcji zbadano w granicach $20 \div 140$ atm. W tych granicach szybkość uwodorniania jest w przybliżeniu wprost proporcjonalna do ciśnienia wodoru.

c) Wpływ ilości katalizatora: w granicach 1,5 — 6% katalizatora w stosunku do naftalenu szybkość reakcji jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ilości katalizatora.

d) Wpływ czystości wodoru: wobec wodoru elektrolitycznego reakcja przebiega mniej więcej 4 razy szybciej niż wobec wodoru z gazu koksowniczego.

e) Wpływ grubości ziarna katalizatora. Wobec katalizatora w postaci pyłu, przesianego przez sito DIN 70, reakcja przebiega 1,2—1,5 razy szybciej niż wobec katalizatora o ziarnie 2 mm.

f) Próby trwałości katalizatora $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. W tablicy 3 podany jest czas uwodorniania kolejnych szarż naftalenu wobec tego samego katalizatora.

Tablica 3.

Próba trwałości katalizatora $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ na SiO_2 :

Nr kolejny szarży	Czas całkowitego uwodornienia szarży
1	165 min.
2	85 „
3	70 „
4	80 „
5	100 „
6	145 „
7	125 „
8	250 „

2) *Uwodornianie wobec katalizatora $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.*

a) Szybkość reakcji przy uwodornianiu wodorem elektrolitycznym jest dla tego katalizatora w 180° około 5 razy większa niż dla katalizatora $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ na SiO_2 w temperaturze 270° przy zachowaniu warunków pozostałych bez zmiany.

b) Szybkość reakcji powoli wzrasta z temperaturą, w 185° jest 1,5 — 2,0 razy większa niż w 150° .

c) Próby trwałości katalizatora $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. W tablicy 4 podany jest czas uwodorniania ko-

lejnych szarż naftalenu wobec tego samego katalizatora.

Tablica 4.

Próba trwałości katalizatora Ni/Al₂O₃:

Nr kolejny szarży	Czas całkowitego uwodornienia szarży
1	28 min.
2	30 „
3	21 „
4	27 „
5	32 „
6	37 „
7	37 „
8	35 „
9	35 „
10	35 „

Na podkreślenie zasługuje fakt, że przy próbach trwałości obydwóch katalizatorów po paru pierwszych szarżach szybkość reakcji wzrasta, a następnie przy dalszych maleje. Wytlumaczyć to można dodatnim promotującym działaniem małych ilości siarki, lub zwiększeniem się stopnia rozdrobnienia katalizatora.

Warto też jest zwrócić uwagę na to, że uwodornienie naftalenu przy użyciu katalizatora

CuO + Cr₂O₃ + SiO₂ zatrzymuje się na tetralinie, podczas gdy przy użyciu Ni/Al₂O₃ idzie dalej — do dekaliny, lecz z szybkością około 3 razy mniejszą.

Dzięki opracowaniu przez mgr E. Trzeszczanowicza i inż. I. Borecką metody oczyszczania wodoru od CO i siarki obecnie możliwe jest zastosowanie do uwodorniania naftalenu wobec katalizatora Ni/Al₂O₃ poprzednio oczyszczonego tą metodą wodoru z gazu koksowniczego.

Summary

A method has been worked out for purification of naphtalene and its hydrogenation to tetralin. Purification of crude naphtalene, containing 0.13—0.16% of sulphur was accomplished by means of fused sodium. The hydrogenation process was carried out in an autoclave by a periodical method.

Kinetics of the hydrogenation reaction in the presence of different catalysts were investigated.

The influence of the following factors was examined:

- The degree of naphtalene purity
- The temperature of the reaction
- The degree of hydrogen purity
- The hydrogen pressure
- The quality of the catalyst
- The amount of the catalyst
- The grain size of the catalyst.

The stability test were made for two catalysts.

Z E Ś W I A T A

Współczesne metody automatycznej analizy gazów w przemyśle

(Zawodowska Laboratoria, 15-1949)

Automatyczne metody analizy gazów z każdym rokiem zyskują coraz to większe znaczenie. Powodowane jest to tym, że metody laboratoryjne w wielu przypadkach nie nadążają za potrzebami bieżącej kontroli procesów technologicznych, szczególnie tam, gdzie zależnie od składu gazu następuje automatyczna regulacja warunków produkcji. Do niedawna jeszcze w automatycznej analizie gazów posługiwano się analizatorami objętościowymi lub opartymi na zasadzie pomiaru przewodnictwa cieplnego. Przez długie lata były to główne typy analizatorów stosowanych w technice. Nowe zadania analizy gazowej nie dadzą się rozwiązać przy pomocy tych aparatów, które

w związku z automatyzacją procesów produkcji, są wypierane przez analizatory ciągłego działania, oparte na zasadzie pomiarów fizykochemicznych i fizycznych własności gazów. Początkowo czynione były próby powiększenia dokładności analizatorów chemicznych, np. przez zastosowanie skomplikowanej kinematyki dla zmniejszenia wpływu tarcia, zastąpienie pomiaru zmian objętości gazu po absorpcji jednego ze składników przez pomiar zmian ciśnienia itd. Zmiany takie mogą podwyższać czułość przyrządu, lecz wprowadzają szereg komplikacji, które nie są okupione dostatecznym efektem technicznym. Praca poniższa omawia pewne aktualne zagadnienia automatycznej anali-

zy gazów w przemyśle, opracowane w ostatnim czasie.

Oznaczenie tlenu

Zagadnienie to jest szczególnie ważne i ma zastosowanie w kontroli szeregu procesów chemicznych i metalurgicznych, zachodzących często przy udziale wzbogaconego w tlen powietrza, przy kontroli pieców i palenisk kotłowych, przy oznaczaniu zawartości tlenu w mieszaninach palnych gazów pod kątem widzenia bezpieczeństwa pracy itd. Pierwsze automatyczne analizatory dla tlenu oparte były na oznaczaniu zmian objętości mieszanki gazowej, bądź też po spaleniu tlenu w nadmiarze pomocniczego gazu (zwykle wodoru), bądź też po absorpcji tlenu białym fosforem itp. W innych aparatach pomiar sprostawał się do oznaczenia przewodnictwa cieplnego; ponieważ zaś przewodnictwa tlenu i azotu są bardzo zbliżone, wykonywany był nie pomiar bezwzględny lecz różnicowy. Aparaty oparte na tej zasadzie nie znalazły szerszego zastosowania. Najlepszymi do oznaczania nawet bardzo małych ilości tlenu w gazach okazały się analizatory termochemiczne, w których mierzy się cieplny efekt spalania tlenu w nadmiarze palnego gazu, na katalizatorze. W aparatach tego typu gaz przechodzi obok czułego elementu różnicowego termometru, ogrzanego do temperatury, w której zachodzi spalanie. Stężenie tlenu określa się według różnicy temperatur dwóch czułych elementów, którymi są bądź termopary bądź termometry oporowe. Teoretycznie zawartości 1% tlenu odpowiada przyrost temperatury ponad 160°C , co oznacza, że w zasadzie można określić zawartość tlenu z dokładnością rzędu 0,001%. Istnieją 3 główne typy gazoanalizatorów termochemicznych: 1) Spalanie zachodzi na platynowej nici, ogrzanej do odpowiedniej temperatury, 2) Spalanie zachodzi na katalizatorze, osadzonym na jednej z dwu termopar, otoczonych przez strumień gazu. Pomiarowa komórka analizatora znajduje się w piecu, ogrzanym do temperatury, przy której zachodzi katalityczna reakcja, 3) Trzeci typ analizatora różni się od poprzedniego tym, że temperatura (lub jeden z termometrów oporowych) umieszczone są w warstwie ziarnistego katalizatora; pozwala to stosować bardziej aktywne katalizatory i pracować bez podgrzewania. Najbardziej interesujące są opracowane w ostatnim czasie magnetyczne me-

tody oznaczenia tlenu. Tlen, którego właściwości są zbliżone do innych, towarzyszących mu gazów, różni się od nich zasadniczo swymi właściwościami magnetycznymi; jest on, praktycznie biorąc, jedynym gazem paramagnetycznym. W analizatorach magnetycznych wyzyskuje się pewne zjawiska wtórne, związane z paramagnetyzmem tlenu. Tak np. w 1939 r. skonstruowano przyrząd do oznaczania tlenu w powietrzu hermetycznych kabin stratosferycznych samolotów. Posiadał on dwie komory napełnione analizowanym gazem, z których jedna znajdowała się w jednorodnym polu magnetycznym, druga po za jego obrębem. Oznacza się zmniejszenie przewodnictwa cieplnego w polu magnetycznym, przy czym zmiana ta jest proporcjonalna do zawartości tlenu w analizowanym gazie. Wadą tego typu przyrządów była ich mała czułość. Np. dla powietrza, zmiana przewodnictwa cieplnego o 1% wymagała pola magnetycznego o natężeniu 30 000 oerstedów. W innych aparatach zastosowano zjawisko odkryte przez Faradaya, t. zw. „magnetycznego wiatru” lub konwekcji termomagnetycznej, wynikającej z niejednorodnego udziału pola magnetycznego przy wzroście różnic temperatur w paramagnetycznym gazie. Faraday znalazł, że płomień świecy w polu magnetycznym zmieniał swój kształt tak, jak gdyby znajdował się on pod działaniem wiatru, usiłującego go wydmuchnąć z obszaru pola. Istota konwekcji termomagnetycznej polega na tym, że przy wzroście temperatury magnetyczna przenikalność tlenu zmniejsza się, tj. mieszanina gazów staje się jakgdyby mniej paramagnetyczna. Dlatego, jeżeli przy rosnącym natężeniu pola podwyższać temperaturę paramagnetycznego gazu, to chłodny gaz będzie wciągany w pole magnetyczne. Intensywność konwekcji jest proporcjonalna do cząstkowego ciśnienia tlenu. W automatycznych analizatorach ma zastosowanie chłodzące działanie tego konwekcyjnego strumienia na oporowy drucik platynowy, ogrzewający gaz. Drugi taki sam drucik, stanowiący element wyrównawczy, znajduje się na zewnątrz pola magnetycznego. Aparaty tego typu stosowano do oznaczania składu wydychanego powietrza w doświadczalnych komorach ciśnieniowych. Czułość tych przyrządów jest zadawalająca; dają one przy 100%-wym tlenie odchylenie rzędu 60 — 100 miliwoltów.

Automatyczna analiza mieszanin organicznych gazów i par

W związku z rozwojem przemysłu przetwórczo - naftowego oraz syntez organicznych powstało zagadnienie oznaczania w złożonych mieszaninach gazowych, organicznych gazów i par, często o bardzo zbliżonych własnościach chemicznych i fizycznych. Zwykle zachodzi potrzeba oddzielnego określenia składników, lecz w pewnych przypadkach, np. dla charakterystyki wyodrębnionych tym czy innym sposobem frakcji, wystarczy znaleźć przeciętny ciężar molowy gazu, zależny od jego gęstości. Pewne firmy opracowały analizator gazów działający na zasadzie określenia ich gęstości przez pomiar strat ciśnienia gazu badanego i porównawczego, gdy ich strumienie przechodzą przez kryzy. Przyrząd ten stanowi modyfikację dawnego analizatora typu Renarex, którego wadą była mała dokładność. Dokładniejszym był analizator Pollux, oparty na zasadzie wagi gazowej. Stanowi on zespół szklanej gazowej wagi z automatyczną kompensacją temperatury i ciśnienia, z mechanizmem rejestrującym odchylenie belki wagi. Dokładność przyrządu 1% w stosunku do maksymalnego zakresu skali. Gazoanalizator Pollux nadaje się tylko do suchych, nie zawierających pyłu, gazów. Laboratoryjnym modelem jest waga gazowa z elektromagnetyczną kompensacją. Czułość przyrządu sięga 50 do 100 mg/m³, tj. od 0,005 do 0,001%. Inny przyrząd dla pomiaru gęstości gazu oparty jest na działaniu hydrostatycznym: słupy gazów, badanego i porównawczego, doprowadza się do jednakowej gęstości przez zmianę ich temperatur. Działanie aparatu jest automatyczne, wskazania rejestrowane są przez przenośnik elektryczny; dokładność przyrządu dochodzi do ca 0,1%.

Selektywne oznaczenia oddzielnych składników w mieszaninach wieloskładnikowych organicznych gazów są bardziej złożone. Analizatory wolumetryczne nie znalazły tu zastosowania, a bardziej odpowiednimi okazały się metody sorpcyjne. Tak np. do oznaczenia benzolu w gazie koksowniczym stosowano aparat oparty na rejestracji przyrostu ciężaru naczynia z aktywnym węglem, przez który przechodził strumień gazu. W latach 1939-41 opracowano metodę oznaczania par organicznych w gazach, przez pomiar oporu elektrycznego cienkich warstw aktywnego węgla, nałożonego na dielektryk. Efekt ten jest dość znaczny ilościowo, np. w nasyconych parach benzenu opór war-

stwy aktywnego węgla zmniejsza się 5 do 7-krotnie. Przeprowadzono szereg prób ciągłej rejestracji zawartości różnych par organicznych tą metodą. Dla periodycznej analizy mieszanin wieloskładnikowych, obiecujące są metody frakcjonowanej desorpcji (chromatograficzne). Polega ona na kolejnym „wymywaniu” poszczególnych składników gazowej mieszaniny, zaabsorbowanej w rurce z sorbentem, strumieniem czystego powietrza, ewentualnie z dodatkiem substancji absorbowanej lepiej niż składniki gazowej mieszaniny. Z metod optycznych analizy gazów ważną jest metoda badania widma podczerwonego, charakteryzującego budowę cząsteczki. Drgania oddzielnych grup atomowych w złożonej cząsteczce są w znacznej mierze niezależne, a określone grupy cechuje charakterystyczna częstość drgań. Optyczne metody analizy podczerwieni należy podzielić na dwie grupy: metody stosujące spektralne rozszczepienie i metody bez rozszczepienia. Techniczne analizatory pierwszego rodzaju opracowano w USA. Konstrukcja ich jest złożona, wadę ich stanowi fakt, że stopień pochłaniania mierzy się w wąskim zakresie długości fal, odpowiadających specyficznemu maksimum pochłaniania dla danej substancji. W rezultacie, aparaty te nie dają konkretnych rezultatów w laboratoriach przemysłowych. Aparaty dla selektywnej analizy gazów, bez rozszczepienia widma, opracowano w ZSRR. Przyrząd pracuje w ten sposób, że dwa strumienie promieni podczerwonych przechodzą przez dwie równoległe rurki, z których jedna zawiera suche i pozbawione CO₂ powietrze, przez drugą zaś przepuszcza się analizowany gaz. Następnie promienie przechodzą do komór odbiorczych, w których znajduje się powietrze, zawierające analizowany składnik. Komory odbiorcze łączą się z kondensatorem membranowym.

Jeżeli w gazie pojawia się składnik, który chcemy oznaczyć, intensywność strumienia promieniowania, osiągającego komory odbiorcze, maleje. W wyniku tego na stałą różnicę ciśnień gazów, zależną od różnicy temperatur, nakłada się zmienna składowa, której wielkość jednoznacznie zależy od stężenia oznaczanego składnika. Kondensator membranowy tłumi wahania zmian ciśnienia, rejestrowanego następnie przez mechanizm samopiszący. Czułość aparatu może być dowolna, np. są aparaty, których cała skala obejmuje 0,05% CO₂ lub CO.

Aparaty tego typu mogą być przystosowane również do oznaczania np. homologów węglowodorów. W ostatnich czasach opracowano model zmodyfikowany, oznaczający trzy składniki gazowej mieszaniny. W tym modelu komory odbiornika promieni zawierają mieszaninę trzech oznaczanych składników, a na drodze strumienia promieni podczerwonych ustawia się sześć gazowych filtrów świetlnych, zawierających odpowiednio po dwa składniki.

Jedną z najdoskonalszych metod pełnej analizy mieszaniny wieloskładnikowej jest zastosowanie spektrometru masowego. W odróżnieniu od spektrografu masowego, rejestrującego działanie promieni jonowych na płytę fotograficzną, spektrometr masowy bezpośrednio mierzy przyrządy jonowe. Do komory jonizacyjnej aparatu zasysa się próbkę gazu, a powstające jony poddaje działaniu pola elektrycznego i magnetycznego, skutkiem czego poruszają się one po łukowych torach. Promień krzywizny zależy od stosunku pól, masy jonu i wielkości jego ładunku. Zmieniając w sposób ciągły pole elektryczne lub magnetyczne, można rozszczepić wiązkę jonów na jony o określonym stosunku masy i ładunku. Jony rozładują się na kolektorze. Prąd jonizacyjny jest wzmacniany i rejestrowany przy pomocy mechanizmu samopiszącego. Na wykresie otrzymuje się kilka krzywych.

Aparat pozwala wykonać pełną analizę dziesięcioskładnikowej mieszaniny w ciągu pół godziny; do analizy wystarczy 0,1 ml gazu. Wadą przyrządu jest jego skomplikowana budowa i wielkość. Dla odcyfrowania diagramu analizy, wykonanej w ciągu pół godziny, należy zużyć 2 godziny. Z tych powodów, mimo swej doskonałości, spektrometr masowy nie znalazł zastosowania w swej obecnej formie, dla automatycznej analizy gazów w warunkach fabrycznych.

Oznaczenie gazów palnych w powietrzu

Zagadnienie to ma duże znaczenie dla paliw gazowych, oraz w przemysłach: węglowym, naftowym i chemicznym. Z licznych przyrządów dla kontroli zawartości wybuchowych gazów w powietrzu, należy wymienić gazoanalyzer dyfuzyjny, oparty na różnej szybkości przenikania gazów o różnej gęstości przez porowate ścianki. Istotną częścią przyrządu jest komora dyfuzyjna zamknięta, połączona z manometrem. Jeżeli w otaczającej atmosferze pojawi się gaz o małej

gęstości tzn. o dużej szybkości dyfuzyjnej, proces wyrównywania ciśnień cząstkowych składników gazowej mieszaniny przebiega niejednakowo po obu stronach porowatej ścianki. Manometr połączony z komorą zaczyna z tego powodu początkowo wykazywać nadciśnienie, które osiąga maksimum. Po pewnym zaś czasie ciśnienia zewnątrz i wewnątrz komory znów się wyrównują. Jeżeli w powietrzu pojawią się gazy ciężkie, to w analogiczny sposób manometr sygnalizuje ich obecność spadkiem ciśnienia. Mimo, że analizatory dyfuzyjne oznaczają się małą specyficznością analizy, zalety ich stanowią prostota, bezpieczeństwo oraz możliwość oznaczania szybkości przyrostu stężenia gazu palnego, co w pewnych wypadkach ma znaczenie praktyczne. Z przyrządów opartych na metodach optycznych w Niemczech i Japonii stosowano przenośne interferometry na metan (dla szybów węglowych). Wadami ich są: wielkość i konieczność wizualnego regulowania przy kompensacji; jeżeli powietrze zawiera CO_2 należy je przepuścić przez alkaliczny filtr. Czułość interferometrów jest niewielka. Skala obejmuje 0 — 100% CH_4 przy podziałkach 1%-owych. Dla analizy mieszanin gazowych o zmiennych składnikach interferometry są nieprzydatne. Dla ciągłej, automatycznej kontroli zawartości palnych gazów i par, stosuje się opisane wyżej analizatory, oparte na pochłanianiu promieni podczerwonych. Mogą być one sprzężone z automatycznymi gazowymi przełącznikami, pozwalając kontrolować skład gazu przy pomocy tego samego aparatu w różnych pomieszczeniach. Najbardziej celową metodą oznaczania palnych gazów w powietrzu jest określenie ciepła spalania, które stanowi ich najbardziej specyficzną własność.

W ZSRR opracowano dwa aparaty, działające na tej zasadzie: przenośny analizator gazu oraz sygnalizator gazów palnych w powietrzu. Analizator pozwala oznaczyć CH_4 oraz ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Omówiono tutaj tylko niektóre problemy analizy gazowej w przemyśle. Metody automatycznej analizy gazów można podzielić jak następuje:

Metody — pozwalają określić:

1. Objętościowe — Zmniejszenie objętości gazów.
2. Manometryczne — Stratę ciśnienia, wywołaną przereagowaniem oznaczonego składnika.

3. Termochemiczne — Efekt cieplny reakcji chemicznej.
4. Termokonduktometryczne — Przewodnictwo cieplne gazów.
5. Densitometryczne — Zmiany gęstości gazów.
6. Optyczne — Własności optyczne gazów lub ich roztworów.
7. Elektrochemiczne — a) Przewodnictwo roztworów pochłaniających (metody konduktometryczne). b) Różnice potencjałów (m. potencjometryczne). c) Natężenie prądu (m. amperometryczne).
8. Sorpcyjne — oparte na adsorpcji lub desorpcji oznaczanego składnika gazowej mieszaniny.
9. Magnetyczne.
10. Metoda spektrometru masowego.

Wydaje się, że z przytoczonych dziesięciu metod, ostatnie osiem nadają się do prak-

tycznego stosowania w przemyśle. Ze względu na wielką ilość form konstrukcyjnych godną polecenia jest standaryzacja poszczególnych ich części, gdyż nawet w przyrządach, opartych na różnych zasadach, wielka ilość części i ich elementów może być znormalizowana i wy-mienna. Standaryzacja części usprawni i upro-sci produkcję przyrządów do automatycznej a-nalizi gazów, co ułatwi zaspokojenie potrzeb przemysłu w tej dziedzinie.

L. L.

ERRATA

W nr 12 1949 r. i w treści Rocznika 1949 r. mylnie wydrukowano nazwisko autora artykułu p.t.: „Zakres produkcji Zjednoczonych Zakładów Przemysłu Nieor-ganicznego“ podano:

„Mgr. A. Paść“, powinno być: „Mgr. A. Paść“;
str. 607, szpalta prawa, 12-ty wiersz od dołu wydru-kowano: „siarczan sodu“, powinno być: „siarczek sodu“.

OD REDAKCJI

Artykuły prosimy nadsyłać w postaci jednostronnych maszynopisów w dwu egzemplarzach na twardym papierze, z uwzględnieniem 1½ inter-linii i marginesu z lewej strony. Proste wzory matematyczne należy poda-wać w tekście pismem odręcznym. Złożone wzory matematyczne i struktu-ralne chemiczne należy nadsyłać w formie nadającej się do wykorzystania kliszy drukarskiej.

Rysunki i wykresy należy wykonać tuszem na kalce lub białym bristolu. Miejsce dla rysunków i wykresów należy zaznaczyć w tekście liczbami po-rządkowymi.

Redakcja zastrzega sobie prawo odrzucenia artykułów w razie uznania za nienadające się do druku, oraz prawo modyfikacji (w porozumieniu z au-torem). Rękopisów nie zwraca się.

Prenumerata roczna 2000.— zł., ½ roczna 1000

Cena numeru 200.— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Ackerman Karol, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Woj-ciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmacyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej —redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02, Konto w P. K. O. Nr I-4680, Redaktor inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 50.000 zł., ½ strony 30.000 zł., ¼ strony 20.000 zł., 1/8 strony 10.000 zł.

Składano i drukowano w druk. RSW „Prasa“, Al. Jerozolimskie 125. Nr zam. 485. 20.II.50. —3.500 egz. B—102075

