

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

5 LUTY 1931

ZESZYT 3

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Oznaczenie t. zw. liczby gudronowej olejów smarowych.

Détermination de ce qu'on appelle indice de goudron des huiles lubrifiantes.

F. CHIERER i J. PRIMOST.

Laboratorjum rafinerji nafty w Jedliczu

(Nadeszło 30 września 1930).



Charakterystykę olejów smarowych i ocenę zachowania się olejów podczas procesu smarowania opiera się przeważnie na laboratoryjnym oznaczeniu własności. Niektóre jednak oznaczenia, względnie metody stosowane do dnia dzisiejszego, wykazują znaczne braki i nieścisłości. Do takich metod należy oznaczenie t. zw. liczby gudronowej.

Metoda oznaczenia liczby gudronowej według przepisów Polskich Kolei Państwowych (P.K.P.) polega na następującym postępowaniu:  $50\text{ cm}^3$  oleju badanego rozpuszcza się w  $100\text{ cm}^3$  lekkiej benzyny i zadaje  $10\text{ cm}^3$  kwasu siarkowego o cięż. gatunkowym 1.84. Po 3-minutowym wytrząsaniu, odstawia się na godzinę i z objętości wydzielonego osadu, po odjęciu  $10\text{ cm}^3$  jako objętości użytego kwasu siarkowego, odczytuje się przyrost warstwy kwasowej, względnie t. zw. gudron. Ilość ta pomnożona przez dwa daje liczbę gudronową, t. j. procentową zawartość gudronu w badanym oleju.

Przyrost ten ma stanowić miarę ilości oleju, jaki wszedł w reakcję z kwasem. Autorowie metody gudronowej wychodzili z założenia, że olej podczas procesu smarowania jest tembardziej wytrzymały na zmiany, im większa jest jego odporność na działanie kwasu siarkowego.

Nie wdając się w słuszność tego założenia, ograniczymy się w tem miejscu do rozpatrzenia braków samej metody i błędów, jakie można popełnić przy jej stosowaniu.

Znaczne odchylenia w wynikach może spowodować rozmaita intensywność wyklócania

z kwasem, większa lub mniejsza przyczepność gudronu do ścian naczynia, jak również minimalne rozcieńczenie kwasu siarkowego, wywołane jego hygroskopijnością.<sup>1)</sup>

Poza temi źródłami błędów, pomiar ilości produktów, powstałych wskutek działania  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oparty na odczytywaniu objętości jest nieścisły, ponieważ jak stwierdzono<sup>2)</sup>, produkty te, względnie wydzielony gudron zawiera pokaźne ilości benzyny i oleju niezmienionego, dochodzące w niektórych wypadkach do dwudziestukilku procent. Skutkiem tego mogą niektóre oleje wykazać zawartość gudronu ponad 100%. Jeśli zawartość gudronu ma być miarą tej ilości oleju, która weszła w reakcję z kwasem, wypadki liczby gudronowej ponad 100 stanowią dostateczny dowód niedokładności metody.

Dalsze bardzo znaczne nieścisłości tej metody, występują wyraźnie przy oznaczaniu liczby gudronowej niektórych olejów amerykańskich t. zw. wiskozynowych. Przy badaniu oleju tego typu, otrzymuje się zgoła absurdalne wyniki w postaci minusowej liczby gudronowej: zamiast przyrostu warstwy kwasowej, można zaobserwować ubytek tej warstwy. Przyjmując, że oleje te nie reagują z kwasem, ubytek warstwy kwasowej dałby się wytłumaczyć jedynie przejściem pewnej części wolnego kwasu, skutkiem wytrząsania, w stan bardzo subtelnej dyspersji, która, mimo jedno-godzinnego

1) L. Hoser, Przemysł Chem. 13. 13. (1929).

2) Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung. 1924 str. 271.

odstawania się pozostaje zawieszona w roztworze benzynowym oleju.

Rzecz przedstawia się jednak inaczej. Oleje wiskozynowe ulegają w bardzo wysokim stopniu działaniu kwasu siarkowego, czego dowodem może być praca<sup>1)</sup> w której stwierdzono, że użycie oleju gazowego w miejsce benzyny, umożliwi całkowite wydzielenie się gudronu.

Stwierdziliśmy to samo i przekonaliśmy się, że nawet przez stosowanie rafinowanej nafty, można wydzielić gudron olejów wiskozynowych. Olej cylindrowy amerykański, który przy normalnej metodzie wykazywał liczbę gudronową ujemną, poddany próbie w tych samych warunkach, ale z zastosowaniem nafty wykazał liczbę gudronową 36. Tłumaczy się to łatwą rozpuszczalnością produktów działania kwasu siarkowego w benzynie, podczas gdy w nafcie i oleju gazowym są one nierozpuszczalne. Czasami produkty te nie rozpuszczają się w benzynie, a przechodzą jedynie w pewnego rodzaju delikatną dyspersję, nie wydzielając się na dnie cylindra miarowego.

Celem przekonania się, czy zmiana medium rozcieńczającego, które ma za zadanie ułatwienie reagowania z kwasem siarkowym i wydzielenia się gudronu, może mieć wpływ na intensywność działania kwasu na olej, oznaczyliśmy liczbę gudronową dla całego szeregu olejów, wydzielających gudron przy rozcieńczeniu benzynowym, używając po kolei nafty i benzyny. Przekonaliśmy się, że oleje te nie wykazały żadnej różnicy w wartości dla liczby gudronowej, przy stosowaniu tak benzyny, jak i nafty.

Chcąc uzyskać wyraźny obraz działania kwasu siarkowego na olej, próbowaliśmy oznaczyć wolny niezmienny kwas siarkowy w warstwie gudronowej i olejowej.

<sup>1)</sup> G u c h m a n, Neftianoje Chazajstwo 10, 97—100 (1930) (Not. Chem. Zentr. 664. (1930).

Tok postępowania był następujący: Po oznaczeniu liczby gudronowej danego oleju, zlano całą zawartość cylindra miarowego do rozdzielacza. Po odstaniu się warstwy dolnej, gudronowej, przemywano ją w drugim rozdzielaczu nasyconym roztworem chlorku sodowego, aż do zaniku reakcji na  $SO_4^{2-}$ . Warstwę olejową, jakoteż cylinder miarowy przemywano też nasyconym roztworem  $NaCl$ . W ten sposób wymyto dokładnie z niezmiennego  $H_2SO_4$  tak gudron, jak i warstwę olejową i połączone wyciągi nasyconego roztworu chlorku sodowego, rozcieńczono do znanej objętości, poczem oznaczono miareczkowo kwas siarkowy. W wypadku olejów wiskozynowych przy stosowaniu benzyny, przemywa się od razu całą zawartość cylindra nasyconym roztworem chlorku sodowego i postępuje następnie, jak wyżej.

W ten sposób oznaczono procentową zawartość wolnego kwasu w odniesieniu do użytych pierwotnie  $10\text{ cm}^3$ , względnie  $18.4\text{ g}$   $H_2SO_4$ , a z różnicy do 100 obliczono zawartość związanego kwasu. Wyniki otrzymane dla kilku olejów o rozmaitej liczbie gudronowej podaje tablica 1.

Z tych wyników można wysnuć następujące wnioski:

1) Zawartość wolnego kwasu zmniejsza się proporcjonalnie ze wzrostem liczby gudronowej.

2) Użycie nafty w miejsce benzyny niema żadnego wpływu na proces działania kwasu siarkowego.

3) Oleje wiskozynowe reagują bardzo silnie z kwasem siarkowym.

4) Liczba gudronowa oznaczona metodą P.K.P. dla olejów wiskozynowych, nie może nawet w przybliżeniu być miarą odporności

TABLICA 1

| Metoda ozn. liczby gudronowej       | zawartość          | Oleje krajowe |       | Oleje amerykańskie |       |
|-------------------------------------|--------------------|---------------|-------|--------------------|-------|
|                                     |                    | Nr. 1         | Nr. 2 | Nr. 3              | Nr. 4 |
| P. K. P.                            | gudronu (l. gud.)  | 14 %          | 28 %  | —2 %               | —6 %  |
|                                     | wolnego $H_2SO_4$  | 69,5%         | 53,5% | 46,1%              | 47,5% |
|                                     | związan. $H_2SO_4$ | 30,5%         | 46,5% | 53,9%              | 52,5% |
| Przy użyciu nafty w miejsce benzyny | gudronu (l. gudr.) | 14 %          | 28 %  | 36 %               | 33 %  |
|                                     | wolnego $H_2SO_4$  | 68,3%         | 54 %  | 45 %               | 47,6% |
|                                     | związan. $H_2SO_4$ | 31,7%         | 46 %  | 55 %               | 52,4% |

olejów tego typu na działanie kwasu siarkowego.

Powyższy tok rozumowania i otrzymane wyniki są wyczerpującym dowodem, że metoda P.K.P. nie może być podstawą do oceny dobroci oleju i że należy szukać metody, która pozwoliłaby oznaczyć tę ilość oleju, jaka istotnie reaguje z kwasem. Dla uzyskania takiej metody, zużytkowano opracowany w laboratorium naszym sposób badania<sup>1)</sup> kwasu odpadkowego, względnie smoły porafinacyjnej, który już częściowo zastosowano przy powyżej opisanym sposobie oznaczania wolnego kwasu. Metoda ta pozwoliła na bezpośrednie oznaczenie ilości oleju niezmienionego, rozpuszczalnika (benzyny względnie nafty), niezmienionego kwasu siarkowego i produktów działania tego kwasu.

#### Szczegółowy opis metody.

Do 100  $cm^3$  benzyny normalnej w rozdzielaczu dodaje się odważoną ilość oleju odpowiadającą 50  $cm^3$ . Po rozpuszczeniu oleju w benzynie, wytrząsa się roztwór ten z 18,4 g kwasu siarkowego, o stężeniu 66° Bé przez 3 min i odstawia na godzinę. Po tym czasie odpuszcza się z rozdzielacza dolną warstwę, t. j. cały gudron, waży, następnie celem usunięcia niezmienionego oleju i benzyny, przemywa eterem naftowym, dystylującym poniżej 100° i suszy do stałej wagi. Z różnicy wagi przed i po wymyciu otrzymuje się zawartość oleju i benzyny w gudronie. Uwolniony od benzyny i oleju

<sup>1)</sup> Praca w przygotowaniu, dotychczas nie publikowana.

gudron przemywa się nasyconym roztworem  $NaCl$  do zaniku reakcji na  $SO_4^{''}$  i oznacza miareczkowo lub grawimetrycznie wolny kwas siarkowy. Znaleziona wartość przeliczona na gudron daje procentową zawartość wolnego kwasu siarkowego. Z różnicy użytej i znalezionej ilości wolnego kwasu, można obliczyć procentową zawartość kwasu związanego. Brakująca reszta do 100% daje zawartość oleju, który uległ działaniu kwasu siarkowego. Powyższy sposób, zastosowany do olejów wiskozynowych, zmienia się o tyle, że jako rozpuszczalnika używa się nafty, zaś do przemywania gudronu używa się eteru naftowego dopiero po uprzednim zobojętnieniu pewnej części gudronu ługiem sodowym. W pozostałej części gudronu oznacza się osobno niezmieniony wolny kwas siarkowy. Wyniki otrzymane według tej metody dla kilku olejów o różnym pochodzeniu i różnej zawartości gudronu podaje tablica 2.

Celem przekonania się, jakie ilości produktów działania kwasu siarkowego i niezmienionego kwasu pozostały w górnej warstwie olejowej, należy warstwę tę przemyć wodą i w tak otrzymanym roztworze można w jednej połowie objętości oznaczyć sumę kwasu wolnego i kwasów organicznych (przeważnie sulfokwasów), a w drugiej połowie roztworu po wysoleniu kwasów organicznych chlorkiem sodowym i przesączeniu, wolny kwas siarkowy. Z różnicy oblicza się zawartość kwasów organicznych. Przekonano się, że w warstwie górnej olejowej są tylko minimalne ilości tych kwasów.

TABLICA 2.

|                                     | zawartość          | Oleje krajowe     |                   | Oleje amerykańskie |                   |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
|                                     |                    | Ol. o 1. gudr. 14 | Ol. o 1. gudr. 28 | Ol. o 1. gudr. —2  | Ol. o 1. gudr. —6 |
| Metoda P. K. P.                     | oleju i benzyny    | 6,8%              | 4,4%              |                    |                   |
|                                     | oleju przereag.    | 21,2%             | 34,2%             |                    |                   |
|                                     | wolnego $H_2SO_4$  | 50 %              | 34,6%             |                    |                   |
|                                     | związan. $H_2SO_4$ | 22 %              | 26,8%             |                    |                   |
|                                     | Suma               | 100 %             | 100 %             |                    |                   |
| Przy użyciu nafty w miejsce benzyny | oleju i benzyny    | 6,1%              | 4,8%              | 5,1%               | 7,1%              |
|                                     | oleju przereag.    | 21,9%             | 34,6%             | 41,1%              | 36,1%             |
|                                     | wolnego $H_2SO_4$  | 50,2%             | 34,3%             | 23,1%              | 26,9%             |
|                                     | związan. $H_2SO_4$ | 21,8%             | 26,3%             | 30,7%              | 29,9%             |
|                                     | Suma               | 100,0%            | 100,0%            | 10,0%              | 100,0%            |

Nawiązując do powyższego, zauważamy, że metoda oznaczania sulfokwasów obok wolnego kwasu siarkowego podana przez Holdego<sup>1)</sup> nie daje — przynajmniej przy niektórych kwasach odpadkowych, które badaliśmy — dokładnych wyników. Sposób ten oparty jest na założeniu, że sole barowe sulfokwasów w środowisku zakwaszonym kwasem solnym pozostają w przeciwstawieniu do soli barowej kwasu siarkowego w roztworze. Ponieważ stwierdziliśmy, że niektóre kwasy organiczne, otrzymane ze smoły porafinacyjnej, wytrącają się ilościowo nawet z roztworu zakwaszonego kwasem mineralnym, stosowanie metody Holdego przy badaniu gudronów odpada.

Metoda wyżej opisana jest bardzo prosta i umożliwia w łatwy sposób oznaczenie procentowej zawartości ilości oleju, która reaguje z kwasem siarkowym i tem samym daje prawdziwy obraz odporności oleju wobec działania tego kwasu. Wartość liczby gudronowej, oznaczonej według metody P.K.P., może być tylko w przybliżeniu miarą tej odporności i to jedynie dla niektórych olejów. Dla olejów typu wiskozynowego i olejów łatwo reagujących z kwasem, daje jak to wyżej wykazaliśmy, zupełnie fałszywe wyniki.

Reasumując powyższe, proponuje się wpro-

wadzenie w miejsce metody P.K.P. oznaczania liczby gudronowej, metodę oznaczania procentowej zawartości tej ilości oleju, która wchodzi w reakcję z kwasem siarkowym, według opisanego sposobu. Ponieważ jednak w wielu wypadkach zależy na szybkim oznaczeniu, możnaby wówczas zachować oznaczenie liczby gudronowej, jednak z tą zmianą, że zamiast benzyny należy użyć nafty, względnie rozpuszczalnika, w którym produkty działania kwasu siarkowego są nierozpuszczalne.

#### R É S U M É.

La méthode du dosage des goudrons qui doivent représenter la mesure de la résistance des huiles aux changements intervenus pendant le graissage montre toute une suite d'inexactitudes. Toutes ces inexactitudes sont basées sur les différences qui proviennent de l'hygroscopicité de l'acide sulfurique employé, de l'occlusion d'une partie de l'huile et de l'essence par les goudrons formés, ce qui peut occasionner l'augmentation du volume des goudrons. Les produits de réaction de quelques huiles d'origine américaine en général ne se déposent pas au fond du cylindre. Pour éloigner les défauts mentionnés ci dessus on propose: a) de déterminer la teneur en huile qui n'a pas réagi en indiquant la méthode de ce dosage; b) pour un dosage rapide d'employer pour la dilution le pétrole lampant au lieu d'essence, car on a acquis la certitude, qu'en employant le pétrole lampant, les produits de la réaction de l'acide sulfurique sur les huiles se déposaient même dans huiles américaines.

## Z badań nad korozją metali

Etudes sur la corrosion des métaux

Tadeusz KUCZYŃSKI i Michał ŚMIAŁOWSKI

Zakład nieorganicznej technologii chemicznej i elektrochemii technicznej Politechniki Lwowskiej  
(Nadeszło 12 września 1930).

### I. W S T Ę P.

Już dawno znanym był fakt, że metale w pozbawionym tlenu, obojętnym roztworze, korozji nie ulegają<sup>2)</sup>. W nowszych czasach Warburg<sup>3)</sup> zauważył, iż pomiędzy dwiema płytkami z tego samego metalu, z których jedna zanurzona jest w zawierającym tlen, a druga w beztlenowym roztworze, istnieje różnica potencjałów, przyczem przedewszystkiem ta druga płyta ulega zżeraniu. Dalsze

spostrzeżenia w tej dziedzinie uczynili: Aston<sup>1)</sup>, Thomson i McKay<sup>2)</sup> oraz Evans, któremu zawdzięczamy ponadto opracowanie teorii obejmującej całokształt znanych zjawisk<sup>3)</sup>.

Według Evansa „nawietrzane” części metali stanowią katodę wobec miejsc innych, do których tlen dopływa trudniej. Korozja

<sup>1)</sup> Hold e, Kohlenwasserstofföle u. Fette 1924, str. 338.

<sup>2)</sup> M. Hall (1819), H. Davy (1824).

<sup>3)</sup> E. Warburg, Wied. Ann. 38, 321, (1889).

<sup>1)</sup> J. Aston, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 29, 449, (1916).

<sup>2)</sup> J. F. Thomson, R. J. McKay, Ind. Eng. Chem. 15, 1114, (1923).

<sup>3)</sup> U. R. Evans: The corrosion of metals. London 1924.

takich metali, jak: *Zn, Fe, Cd, Pb*, w roztworach solnych, np. *KCl*, jest natury elektrochemicznej, przebieg jej zaś można podzielić na szereg równoczesnych procesów:

- 1) Powstawanie prądu elektrycznego.
- 2) Tworzenie rozpuszczalnej soli metalu (np. *ZnCl<sub>2</sub>*) w miejscach anodowych (nienawietrzanych).
- 3) Tworzenie zasady (np. *KOH*) w katodowych (nawietrzanych) miejscach.
- 4) Wydzielanie nierozpuszczalnej soli w miejscu, gdzie spotykają się produkty reakcji katodowej i anodowej.

Evans i inni badacze, wskazują na ważność dyfuzji tlenu. Tödt<sup>1)</sup> ujmuje rolę tlenu w sposób ilościowy. W tych wypadkach mianowicie, kiedy wydzielanie wodoru w postaci bąbelczek na katodzie następować nie może, wchodzi w grę czynnik depolaryzacyjnego działania tlenu. Dyfundujący do katody tlen wiąże wodór i powoduje powstanie prądu „resztkowego”, którego natężenie jest całkowicie ograniczone ilością dopływającego tlenu. Wielkość natężenia prądu, płynącego między dwoma dowolnymi metalami, zanurzonymi w tym samym roztworze, nie jest zatem zależna ani od siły elektromotorycznej utworzonego w ten sposób ogniwa, ani od oporu obwodu (o ile opór ten nie jest zbyt wielki), a tylko od szybkości dyfuzji tlenu w danym roztworze, głębokości zanurzenia katody, od tego, czy ciecz jest w spoczynku, czy w ruchu, od wielkości powierzchni katody, wreszcie od ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze, pokrywającej roztwór. Natężenie prądu zależy również, w pewnym nieznanym stopniu, od zdolności „elektrochemicznego uaktywniania” tlenu przez stanowiący katodę metal.

Liebreich<sup>2)</sup> przyznaje częściowo słuszność wywodom Tödt'a, twierdzi jednak, że nie wystarcza przyjęcie depolaryzacyjnego działania tlenu, jako jedyne go czynnika umożliwiającego prąd resztkowy. Twierdzenie to opiera na zauważonym przez siebie fakcie, że pewien bardzo drobny prąd resztkowy, o natężeniu proporcjonalnym do wielkości powierzchni katody, a niezależnym od wielkości

anody, płynie także, jeśli się ogniwo utrzymuje stale w atmosferze wodoru. Liebreich przypuszcza na tej podstawie, że zaistnienie tego drobnego prądu resztkowego należy przypisać niewidocznemu wydzielaniu się wolnego wodoru. Jakkolwiek twierdzenie to ma cechy prawdopodobieństwa, to jednak dowód, na którym zostało oparte, nie jest wystarczający, gdyż, jak już wynika z klasycznych badań Helmholtza<sup>1)</sup>, zupełne wykluczenie tlenu z roztworów jest nader trudne, lub zgoła niemożliwe, być może zatem, że również przez Liebreicha nie zostało ono osiągnięte.

Jest rzeczą znaną, że korozji wartościowych części metalowych można uniknąć przez połączenie z nimi płyty z mniej szlachetnego metalu, zanurzonej w tym samym roztworze, t. zn. przez uczynienie danych części katodą. Wówczas rozpuszcza się metal pomocniczy, a części chronione zżeraniu nie ulegają. Evans w cytowanym wyżej dziele podaje, że zasadniczo nie istnieje przyczyna, dla której korozja miałaby zaniknąć, gdy cały metal jest katodą, bo niezależnie mogą na nim działać ogniwa lokalne<sup>2)</sup>. Na podstawie powyższych rozważań można za Tödt'em przyjąć, że powód ten leży w całkowitem wyczerpywaniu tlenu przez ogniwo główne tak, że ogniwa lokalne na katodzie pracować już nie mogą. Bauer<sup>3)</sup> stwierdził, że, aby rdzewienie katody zupełnie ustalo, potrzebna jest pewna minimalna gęstość prądu, która, np. dla układu żelazo-cynk w niemieszanej, zawierającej tlen wodzie o zwyczajnej temperaturze, wynosi  $10^{-5}$  ampera na centymetr kwadratowy. Można uważać za nader prawdopodobne, że gęstość ta, to jest właśnie ten prąd, który zużywa całą ilość dopływającego do katody tlenu.

Gdyby szybkość korozji metali zależała tylko od szybkości dyfuzji tlenu, to, w analogicznych warunkach, wszystkie metale dostarczałyby prądów resztkowych o tych samych gęstościach, a zatem szybkość korozji ich, czyli straty na wadze na jednostkę powierzchni

<sup>1)</sup> F. Tödt, Z. Elektrochem. **34**, 586, 591, 853, (1928). Chem. App. **15**, Korrosion **3**, 37 (1928).

<sup>2)</sup> E. Liebreich, Vorträge geh. auf d. Jahresversammlung 1929 zu Wien. Beiheft zur Z. Korrosion u. Metallsch. s. 20.

<sup>1)</sup> H. Helmholtz, Pogg. Ann. (5), **30**, 483 (1873). Gesammelte Abhandl. 823, (1882).

<sup>2)</sup> Thum. niem. dzieła Evans'a, przez E. Honeggera, Zürich 1926, str. 239.

<sup>3)</sup> O. Bauer, O. Vogel. Mitteilungen Materialprüfungsamt, **36**, 114 (1918). O. Bauer, Stahl u. Eisen, **41**, 37, 76, (1921).

i czasu, pozostawałyby względem siebie w stosunku równoważnikowym. Czyste żelazo korodowałoby z tą samą szybkością, co żelazo techniczne i stal chromowa, gdyż we wszystkich tych wypadkach produktem korozji jest, w pierwszym stadium, dwuwartościowy jon żelaza. Z praktyki wiadomo jednak, że stal chromowa rdzewieje znacznie wolniej, niż zwykle gatunki żelaza. Zjawisko to nazywamy pasywnością.

T ö d t (l. c.) wypowiada twierdzenie, którego jednak szerzej nie rozwija, że różne metale mają różną zdolność „elektromotorycznego uaktywniania” tlenu na swojej powierzchni. Przypuszczalnie chodzi tu o katalityczne przyspieszanie procesu wiązania wodoru tlenem na katodzie. Za metal „pasywny” możnaby więc w myśl tego zapatrywania, uznać taki metal, który katalizujące te własności posiada w małym stopniu. W opisie swej metody praktycznego oznaczania szybkości korozji metali przemysłowych (p. niżej) T ö d t podaje, jako sposób wykrywania „inkrustacji” na metalu, pomiar prądu, jakiego dany metal dostarcza przy spięciu z drugim metalem, mniej od niego szlachetnym. Inkrustacje te bowiem mają wpływać na wielkość natężenia prądu.

Praktyczne badanie szybkości korozji metali przemysłowych w roztworach ogranicza się zwykle do określenia zmiany wagi metalu, zanurzonego przez dłuższy okres czasu w danym roztworze. Zwykle wyraża się zmianę w gramach na jednostkę powierzchni i czasu. Sposób ten jest bardzo żmudny i nie pozbawiony wad. Niektórzy badacze<sup>1)</sup> znaleźli olbrzymią rozbieżność wyników oznaczeń laboratoryjnych, wykonanych w rzekomo identycznych warunkach, wyrażającą się nieraz cyfrą do 1000%.

K. G e b a u e r <sup>2)</sup> ostrzega przed opieraniem się, specjalnie przy badaniu korozji glinu, tylko na wynikach oznaczeń strat na wadze, a radzi oznaczać ponadto zawartość metalu w roztworze.

Miarą korozji może być również ilość wydzielonego gazu (wodoru), względnie pochłoniętego (tlenu).

Rozmaici autorowie <sup>1)</sup> usiłowali opracować szybkie metody praktycznego badania korozji. Metody te oparte są prawie bez wyjątku na zasadzie pomiarów elektrochemicznych. Ze względu na to jednak, że korozja jest zjawiskiem nader skomplikowanym, napotyka się tu na znaczne i dotąd niepokonane trudności. Bez wątpienia jednak niektóre metody pośpieszne mogą się nadawać do przeprowadzania prób orientacyjnych i porównawczych.

Naszym rozważaniom i doświadczeniom poddaliśmy głównie dwie znane z literatury metody szybkie: metodę D u f f e k a i metodę T ö d t a.

Pierwsza z nich polega na rejestrowaniu napięcia między elektrodą rtęciową, a rdzewiejącą próbką metalu (żelaza, lub stali<sup>2,3)</sup>. Każdy przebieg chemiczny na elektrodzie powodować musi zmianę napięcia. Założywszy, że elektroda rtęciowa zmianom nie ulega, które to założenie, według D u f f e k a, śmiało uczynić można, każdą zmianę notowanego napięcia przypisać należy zmianie na badanym metalu (elektrodzie ujemnej). Przebieg doświadczenia notuje autor milivoltmetrem, rejestrującym o oporze 5.000 do 10.000 ohmów. Nie jest to zatem bynajmniej pomiar statyczny, lecz pomiar prądowy, to też oczekiwać należy, że elektroda, prócz rdzewienia, lub pokrywania się warstewkami, ulegać będzie również polaryzacji, tak, że obraz przy pomocy tej metody uzyskany nie będzie przejrzysty. Autor podaje jednak <sup>4)</sup>, że na podstawie wyglądu krzywej napięcie—czas wysnuwać można dość daleko idące wnioski o odporności danego metalu na korozję. Mianowicie rdzewiejące gatunki żelaza cechuje występowanie na linii

<sup>1)</sup> J. M. Shipley, J. R. Mc. Haffie, wedł.: O. Kröhnke, E. Maass, W. Beck: Die Korrosion, I tom Lipsk, 1929, str. 66. R. J. Anderson, G. M. Enos, Proc. Amer. Soc. Test. Met., **24**, 735, (1924). H. Beeny, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **48**, 135, (1925) V. Duffek (p. niżej). F. Tödt, (p. niżej). K. Konopicky, Z. Elektrochem. **36**, 244, (1930), i i.

<sup>2)</sup> V. Duffek, Chem. App. **14**, **15**; Korrosion, **2**, **38** (1927), **3**, **5**, (1928).

<sup>3)</sup> Aparat (Rostapparat nach Duffek) dostarcza firma: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumbedarf, Berlin, N65, Scharnhorststr. 22.

<sup>4)</sup> V. Duffek, Vorträge geh. auf d. Jahresversammlung 1929 zu Wien, Beiheft zur Z. Korrosion u. Metallsch. str. 32.

<sup>1)</sup> J. M. Weiss, Chem. Met. Eng. **33**, 430, (1926), P. D. Schenck ibid, str. 357. Według: W. H. J. Vernon: A bibliography of metallic corrosion, London 1928 str. 63.

<sup>2)</sup> K. Gebauer, Z. Metallkunde **20**, 104 (1928).

przebiegu napięcia zalamań, lub jej wzrost, zaś stale odporne, zależnie od stopnia tej odporności, dają krzywą opadającą.

Na innej zasadzie oparł swą metodę Tödt<sup>1)</sup>. Aparat jego <sup>2)</sup> oparty jest mianowicie na zasadzie pomiaru natężenia prądu, płynącego przy spięciu elektrody platynowej z równą jej co do powierzchni próbką badanego metalu. Włączony w obwód czuły amperomierz ma skalę tak sceehowaną, że odczytywać można wprost stratę na wadze próbki na metr kwadratowy i dobę. Jak już wyżej wspomniano, metoda ta ma pozwalać również na stwierdzenie tworzenia się „inkrustacyj” na materiale, jeżeli elektrodę platynową zastąpi się metalem mniej szlachetnym od metalu badanego, a wreszcie, postępowanie może służyć do pomiaru siły utleniającej roztworu.

W myśl powyższych rozważań przyjąć można, że korozja pojedynczej płytki metalu, zanurzonej w dowolnym elektrolicie, zależy będzie od następujących czynników:

1) Od szybkości dopływu tlenu do katodowych części płytki (od odległości płytki od powierzchni płynu, od wielkości powierzchni zetknięcia płynu z powietrzem, od wielkości cząstkowego ciśnienia tlenu w atmosferze, znajdującej się nad tą powierzchnią, od tego, czy roztwór pozostaje w spoczynku, czy w ruchu (mieszanie mechaniczne, lub cieplne prądy konwekcyjne), od szybkości dyfuzji tlenu w danym roztworze, od objętości płynu, od temperatury i t. p.).

2) Od katalitycznych własności części powierzchni, stanowiących katodę.

3) Od wielkości łącznej powierzchni części katodowych.

O ile pierwsze dwa czynniki można prawdopodobnie określić ilościowo zapomocą metody Tödt a, dla trzeciego na razie brak kryterjum. Tödt twierdzi, że całą powierzchnię metalu można uważać za katodową, naszym zdaniem jednak, twierdzenie to nie jest dostatecznie umotywowane. Ponadto należałoby tu zaznaczyć, że bezwątpienia nie chodzi o wielkość tej powierzchni, którą możemy zmierzyć mikroskopowo, ale o jej rozwinięcie. Być może,

<sup>1)</sup> F. Tödt, Korrosion u. Metallsch., 5, 169, (1929). L. Köhler, Chem. Ztg. 53, 567, (1929).

<sup>2)</sup> Aparat (Korrosimeter nach Tödt) wyrabia firma: Ströhlein, u. Co, Düsseldorf.

że od stopnia tego rozwinięcia zależy czynnik wymieniony wyżej w punkcie 2).

Celem niniejszej pracy było w pierwszym rzędzie wykazanie, w jakim stopniu dwie opisane wyżej metody nadawać się mogą do praktycznego badania odporności metali na korozję w roztworach, oraz zbadanie teoretycznych podstaw tych metod. Usiłowania nasze w tym kierunku są streszczone w części II. Ponieważ jednak stwierdziliśmy, że uzyskanie za pomocą tego rodzaju badań całkowicie przejrzystych i zarówno teoretycznie, jak praktycznie wartościowych rezultatów nie jest możliwe, zbyt wiele bowiem nieznanych czynników wpływa na wynik doświadczeń, przeto w dalszej części naszej pracy uczyniliśmy pierwszy krok w kierunku analitycznego potraktowania procesów korozji. Zdaniem naszym bowiem, w pełni celowym jest jedynie systematyczne badanie po kolei wszystkich, wchodzących tu w grę parametrów. Rozpatrując korozję jako przebieg elektrochemiczny (pracujące ogniwo galwaniczne), należałoby więc badać oddzielnie zjawiska, rozgrywające się na katodzie, oddzielnie zaś na anodzie i ustalić wpływ rozmaitych czynników na przebieg tych zjawisk. Badania te mogą być prowadzone w sposób statyczny przez mierzenie napięć działających, lub w sposób kinetyczny przez mierzenie natężeń prądów, dostarczanych przez modele ogniw lokalnych.

W części III niniejszej pracy, zajęliśmy się wyłącznie kinetycznym, t. zn. prądowym badaniem procesu anodowego, zatem badaniem szybkości elektrochemicznego rozpuszczania się metali, która, jakby się zdawać mogło, będąc praktycznie nieskończenie szybką, bezpośrednio na chyżość procesu korozji nie wpływa. Granicę chyżości korozji bowiem stanowi prawdopodobnie tylko szybkość procesu katodowego (wiązanie wodoru tlenem).

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### II. Badania korozji metodą Duffeka i metodą Tödt a.

Roztwory. Jako medjum korodujące zastosowaliśmy w prawie wszystkich doświadczeniach nasycony roztwór chlorku sodowego i potasowego, aby w ten sposób zbliżyć warunki naszych doświadczeń do warunków, panujących w Zakładzie Koncentracyjnym dla Soli Potasowych w Kałuszu, skąd mieliśmy pewne

dane praktyczne o chemicznej odporności niektórych metali na działanie roztworów o podobnym składzie, i gdzie, w danym razie, moglibyśmy przeprowadzić w ruchu próby z innymi, interesującymi nas metalami.

**Metale.** Badano metale techniczne, lub czyste, zwykle w formie pręcików około 5 mm średnicy. Przed każdym doświadczeniem próbki szlifowano drobnym papierem szmirglowym i wymywano alkoholem i eterem.

**Badania według Duffek'a.** Wykonaliśmy przedewszystkiem szereg doświadczeń zapomocą wyżej opisanego aparatu Duffek'a, w atmosferze tlenu, stosując jednak jako elektrodę pomocniczą nie rtęć, lecz spiralę platynową, a to dlatego, że celem naszym było badanie nietylko różnych gatunków żelaza, ale i innych metali, mających zdolność amalgamowania się, dla których zatem zastosowanie rtęci nie byłoby może wskazane. Przebieg napięcia notowano woltmetrem rejestrującym o maksymalnej czułości  $2,2 \times 10^{-5} V$  na jednostkę podziałki, o oporze wewnętrznym 80 ohmów. Czułość galwanometru zmniejszono przez szeregowo załączanie oporów 2000 do 40000 ohmów.

Już wstępne doświadczenia wykazały, że obraz w ten sposób uzyskany nie pozwala na wyprowadzenie jasnych wniosków o odporności metalu na korozję, a to przedewszystkiem wskutek występowania polaryzacji, mimo włączenia w obwód stosunkowo wysokich oporów.

**Statyczna rejestracja napięcia.** Pomiar napięcia bez wyczerpywania źródła prądu jest możliwy zapomocą elektrometru kwadrantowego, lub lampy katodowej trójelektrodowej. Ponieważ ten drugi sposób pozwala na łatwe rejestrowanie wskazań, przeto jemu oddaliśmy pierwszeństwo.

Jak wiadomo, że zmiany prądu anodowego, przy nałożeniu na siatkę mierzonego potencjału, wnioskować można o wielkości tego potencjału. Trudność pomiaru leży w tem, że nietylko zmiany napięcia siatki, ale drobne nawet wahania napięcia anodowego i, zwłaszcza, prądu żarzenia, powodują zmiany w natężeniu prądu emisyjnego. Znane z literatury układy jednolampowe <sup>1)</sup>, jak również dwu-

lampowy układ Tödt'a <sup>1)</sup>, nie pozwalają na dostateczną dokładność pomiarów przy dłuższej trwających doświadczeniach. Z powodzeniem natomiast zastosowaliśmy schemat podany przez Wynn-Williamsa <sup>2)</sup>. Układ ten, z pewnymi nieistotnymi zmianami, przedstawiony jest na rysunku 1.

Układ powyższy pozwalał na pomiar napięcia z dokładnością około 2mV. Stałość zera przy tem naczuleniu, w ciągu dłuższej trwających doświadczeń, była zadowalająca.

Zapomocą tego aparatu zdjęto przebieg napięcia w ciągu około 24 godz, układów platyna—metal, w roztworze nasyconym w 20<sup>o</sup> chlorku sodowego i chlorku potasowego. Temperaturę 20<sup>o</sup> utrzymywano w czasie pomiaru stale zapomocą kąpielii wodnej z termoregulatorem elektrycznym. Szereg pomiarów powtórzono dwukrotnie, przyczem stwierdzono zadowalającą reprodukcijność doświadczeń.

Przebieg napięcia dla układów rozmaitych metali z platyną, jako elektrodą pomocniczą, przedstawia rysunek 2 (str. 58). Trudno dopatrzeć się jakiegoś głębszego związku między przebiegiem krzywych, a stratami na wadze odnośnych metali (p. niżej). Jak widać również w ciągu 24 godz. w przeważnej ilości wypadków, nie nastąpiło jeszcze ustalenie się potencjałów metali.

**Badania według Tödt'a.** 1) Badany metal jako anoda. W obu ramionach naczynia kształtu litery U, napelnionego 200 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu chlorku sodowego i chlorku potasowego, umocowano dwie elektrody, z których jedną stanowiła spirala platynowa o powierzchni 4 cm<sup>2</sup>, przed każdym doświadczeniem wyżarzana, drugą zaś, badana próbka metalu o powierzchni zanurzenia również 4 cm<sup>2</sup>. Naczynie umieszczone było w termostacie o temperaturze 20<sup>o</sup>. Natężenie prądu rejestrowano w ciągu 24 godz czułym galwanometrem o oporze około 40 ohmów. Początkowy prąd był dość znaczny, spadał jednak szybko, aby po 4—6 godz osiągnąć stałą wartość końcową.

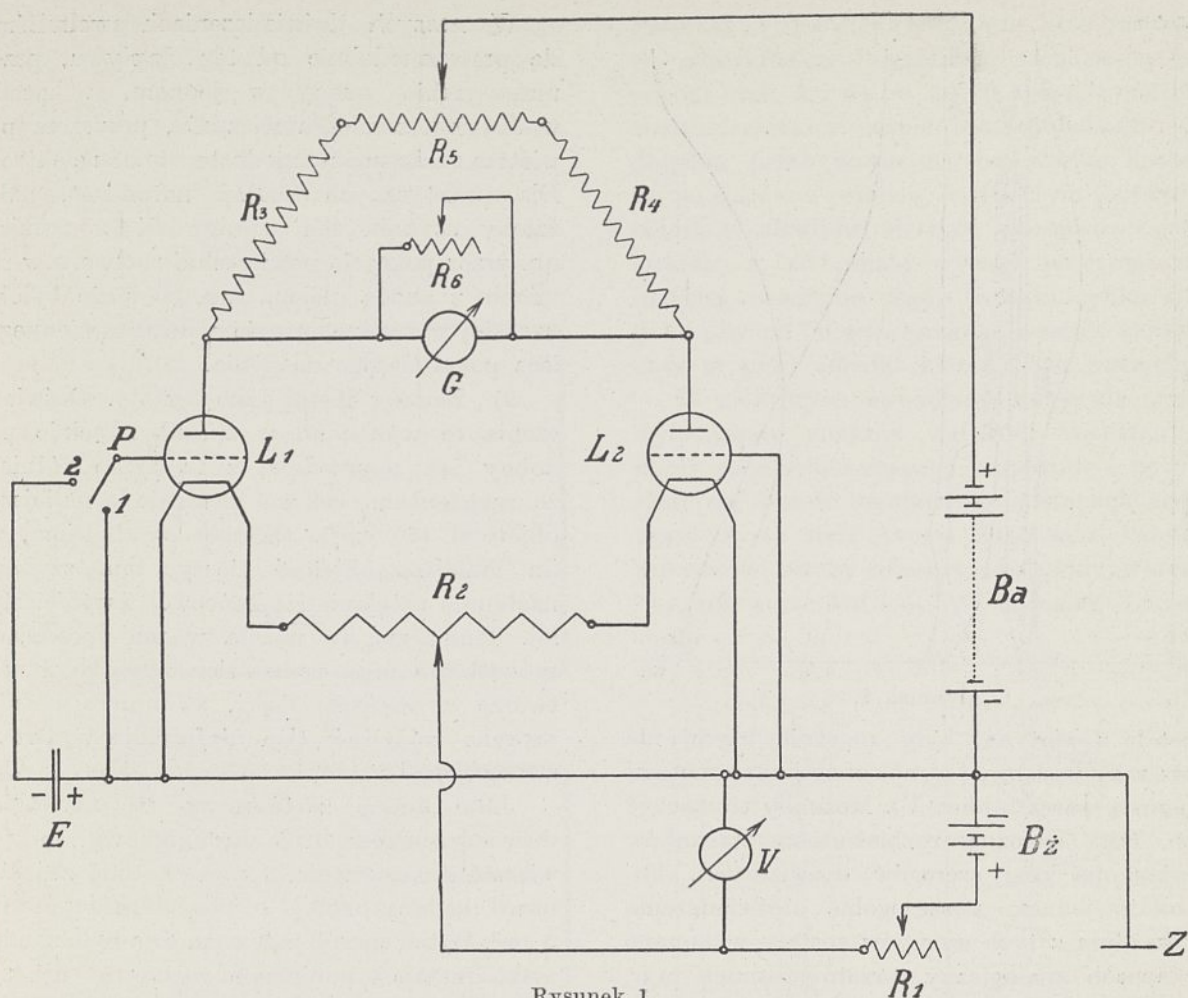
Wartości tych ustalonych natężeń prądu zestawiono w tablicy I (wartości średnie z dwóch pomiarów).

<sup>1)</sup> K. H. Goode, J. Am. Chem. Soc. **44**, 26, (1922). H. Bienfait, Rec. trav. Pays-Bas, **45**, 166, (1926). C. Paoloni, Giorn. chim. ind. applicata **8**, 515, (1926). U. Ehrhardt, Chem. Fabrik, **2**, 443, 457, 463, (1929).

<sup>1)</sup> F. Tödt, Z. Elektrochem, **34**, 594, (1928).

<sup>2)</sup> C. E. Wynn-Williams, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 811, (1927). Phil. Mag. **6**, 324, (1928).





Rysunek 1.

Oznaczenia:  $L_1, L_2$ , — lampy Telefunken RE304 (głośnikowe, stromość charakt.  $2mA/Volt$ , opór wewn. 2500 ohm).  $R_1$  — opornik żarzenia 4 ohmy.  $R_2$  — drut oporowy, 1,5 ohma, z kontaktem ślizgowym, którym należy dobrać takie położenie, aby wahania prądu żarzenia nie powodowały zmian w wskazaniach galwanometru  $G$ .  $R_3, R_4$  — opory częściowo zmienne maksymalnie 3000 ohmów.  $R_5$  — potencjometr 400 ohmów.  $R_6$  — upust dla zmniejszenia czułości galwanometru.  $Ba$  — bateria anodowa 60 volt.  $Bz$  — bateria żarzenia 4 volty.  $V$  — woltomierz.  $E$  — badane źródło napięcia.  $P$  — przełącznik (położenie 1: zero aparatu, położenie 2: pomiar).

TABLICA I.

| Metal                       | Końcowa gest. prądu na 1 el. Amp/cm <sup>2</sup> | Odpowiad. tej gest. strata mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. | U w a g i                      |
|-----------------------------|--|--|--------------------------------|
| Avesta 393S                 | $3,2 \times 10^{-6}$                             | 0,080  | Strata obliczona na $Fe^{++}$  |
| Blacha żelazna              | $3,8 \times 10^{-6}$                             | 0,096  |                                |
| Bronz <sup>1)</sup> alumin. | $4,2 \times 10^{-6}$                             | 0,034  | Strata obliczona na $Al^{+++}$ |
| Drut fortepianowy           | $4,2 \times 10^{-6}$                             | 0,106  |                                |
| Glin                        | $10 \times 10^{-6}$                              | 0,081  | Na glinie wydziela się wodór   |
| Kadm                        | $6 \times 10^{-6}$                               | 0,302  | Na platynie „ „                |
| Miedź                       | $3,8 \times 10^{-6}$                             | 0,108  |                                |
| Ołów                        | $4,3 \times 10^{-6}$                             | 0,392  |                                |

Z wyjątkiem glinu i kadmu, w których to wypadkach zauważono wydzielanie się bąbelczek wodoru <sup>1)</sup>, wszystkie inne metale dostarczały prądów o gęstości zbliżonej, równej około  $4 \times 10^{-6} amp$  <sup>2)</sup>. Cokolwiek niższą wartość uzyskano w przypadku stali A v e s t a.

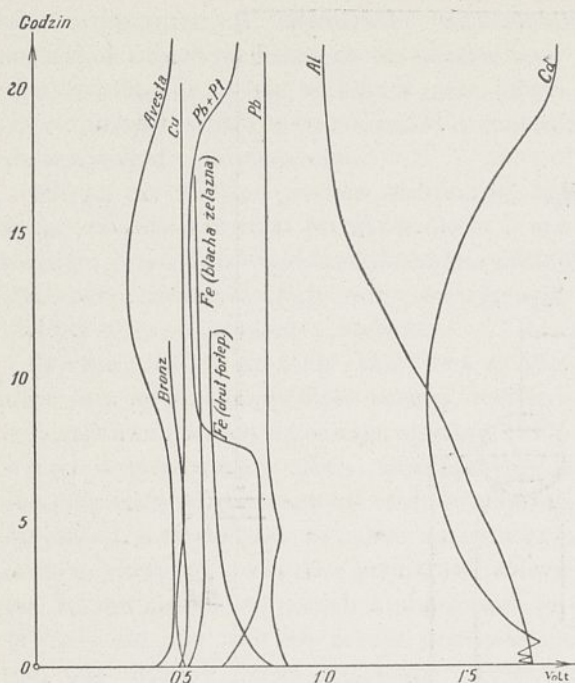
W przeciwieństwie do twierdzenia T ö d t a <sup>3)</sup>, że metale w zetknięciu z platyną rozpuszczają się w roztworze około dwa razy szybciej niż pojedynczo, w naszych doświadczeniach straty obliczone z końcowej gęstości prądu, dostarczanego przy spięciu odnośnych

<sup>1)</sup> Podobnie jak kadm zachowywał się cynk.

<sup>2)</sup> Odczyt natężenia dokonywany był z dokładnością  $3 \times 10^{-7} amp$ .

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. **34**, 853, (1928).

<sup>1)</sup> Skład bronzu: 91,2%  $Cu$ , 8,2%  $Al$ , 0,5%  $Pb$ .

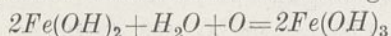


Rysunek 2.

metali z platyną, były znacznie więcej niż dwa razy wyższe od strat oznaczonych metodą wagową (patrz tablica V). Można by tłumaczyć ten fakt znaczną rozbieżnością warunków wykonania obu szeregów doświadczeń. Ponieważ jednak poszczególne doświadczenia w każdym z tych szeregów zostały wykonane w sposób analogiczny, przeto stosunek cyfr, wyrażających straty wagi poszczególnych metali, powinien być zachowany. Jak to natomiast wynika z liczb, podanych w tablicy I. i V., stosunek ten zachowanym nie był, co dowodzi, że wykonywany w ten sposób pomiar, przynajmniej w zakresie zbadanych przez nas wypadków, nie ujmuje w sposób ilościowy i dostatecznie ścisły szybkości korozji metali.

Zgodnie z tem, co powiedziano wyżej, nie wystarcza więc przyjęcie czynnika dopływu tlenu do katody jako jedyne. Czynnikiem ten jest może najważniejszym, lecz nie wyłącznym czynnikiem, wpływającym na szybkość korozji metali w roztworach.

W przypadku rozpuszczania się żelaza, należałoby teoretycznie oczekiwać większego zużycia tlenu, a zatem stosunkowo wolniejszego postępowania procesu korozji, niż u innych metali, gdyż początkowo wytworzony dwuwartościowy jon żelaza utlenia się i strąca się w postaci wodorotlenku żelazowego:



W naszych doświadczeniach uwolniliśmy się prawdopodobnie od tego wpływu, przez umieszczenie anody w jednym, a katody w drugim ramieniu naczynia, przyczem powietrze miało swobodny dostęp do obu elektrod. Dla praktycznych badań natomiast, należałoby czynnik ten wprowadzić w pomiar, np. przez pokrycie powierzchni roztworu w ramieniu z anodą olejem, lub, co może byłoby bardziej wskazane, użycie niedwuramiennego, lecz pojedynczego naczynia.

2) Badany metal jako katoda. Doświadczenia te wykonano w sposób zupełnie podobny jak poprzednie, z tą tylko różnicą, że zastosowano celowo naczynie o mniejszej objętości ( $70 \text{ cm}^3$ ). Okazało się bowiem, że im mniejsza objętość cieczy, tem szybciej następuje ustalanie się końcowej wartości stałej. Tłumaczyć to można w ten sposób, że początkowo prąd usuwa tlen zawarty w roztworze w większej ilości, a dopiero później zaczyna zużywać tlen dyfundujący powoli z atmosfery<sup>1)</sup>.

Jako anodę zastosowano we wszystkich doświadczeniach drut fortepianowy, o powierzchni zanurzenia  $3 \text{ cm}^2$ , katodę zaś stanowił badany metal, o powierzchni również  $3 \text{ cm}^2$ . W ten sposób zatem można było zbadać tylko metale o potencjale wyższym, niż potencjał drutu fortepianowego. Próby polecane przez T ö d t a cynku, jakoteż glinu lub kadmu, zawiodły, gdyż w tych wypadkach następowało wydzielanie się banieczek wodoru, a zjawiska tego pragnęliśmy uniknąć, aby nie komplikować naszych doświadczeń jeszcze jednym nieznanym czynnikiem. Nie można również badać tym sposobem metali o potencjale nieznacznie tylko wyższym od potencjału żelaza (olów), gdyż zachodzić mogą przytem odwrócenia kierunku prądu (patrz niżej).

W tablicy II. i III. umieszczono wartości natężeń prądów przeliczone na jednostkę powierzchni katody i odpowiadające tej gęstości straty obliczone na metal katodowy, t. j.

<sup>1)</sup> W związku z tem pozostaje zapewne zaobserwowany fakt, że w czasie wagowych prób korozji początkowo straty są stosunkowo wyższe, niż później. Wskazaniem byłoby więc może używanie i do tych celów możliwie małych objętości cieczy, gdyż wtedy straty byłyby w większym przybliżeniu proporcjonalne do czasu trwania prób.

te straty, które wykazałyby metal katodowy, gdyby był na miejscu anody. W kolumnie czwartej podano odpowiadające gęstości katodowej ilości elektromotorycznie działającego tlenu, który związał wyładowujący się przy rozpuszczaniu wódór.

TABLICA II.

Roztwór: Nasycony w 20° roztwór chlorku sodowego i chlorku potasowego.

| Metal Katodowy | Końcowa gęst. prądu na kat. Amp/cm <sup>2</sup> | Strata met. kat. mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. | Ilość tlenu mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. | U w a g i:                           |
|----------------|---|--|---|--------------------------------------|
| Platyna        | $3,0 \times 10^{-6}$                            | —  | 0,022                                     | Strata obliczona na Fe <sup>++</sup> |
| Avesta 393S    | $3,3 \times 10^{-6}$                            | 0,083  | 0,024                                     |                                      |
| Bronz alumin.  | $6,0 \times 10^{-6}$                            | 0,048  | 0,042                                     | Strata obl. na Al <sup>+++</sup>     |
| Cyna           | $1,8 \times 10^{-6}$                            | 0,096  | 0,013                                     |                                      |
| Miedź          | $6,5 \times 10^{-6}$                            | 0,185  | 0,046                                     |                                      |

TABLICA III.

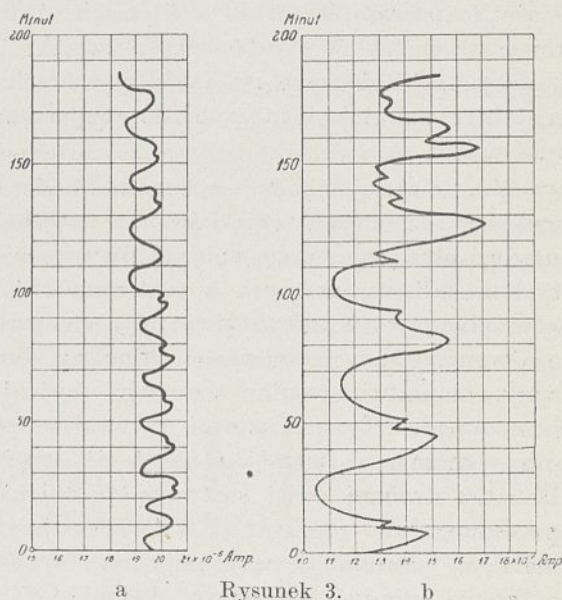
Roztwór: 2% chlorek sodowy.

| Metal katodowy | Końcowa gęst. prądu na kat. Amp/cm <sup>2</sup> | Strata met. kat. mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. | Ilość tlenu mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. | U w a g i:                       |
|----------------|---|--|---|----------------------------------|
| Platyna        | $4,2 \times 10^{-6}$                            | —  | 0,030                                     | Strata obl. na Fe <sup>++</sup>  |
| Avesta 393S    | $3,1 \times 10^{-6}$                            | 0,778  | 0,222                                     |                                  |
| Bronz alumin.  | $4,6 \times 10^{-6}$                            | 0,372  | 0,331                                     | Strata obl. na Al <sup>+++</sup> |
| Miedź          | $3,7 \times 10^{-6}$                            | 1,051  | 0,265                                     |                                  |
| Ołów           | $1,0 \times 10^{-6}$                            | 0,928  | 0,072                                     |                                  |

Przebieg prądu był w tych wypadkach odmienny niż w układach platyna—metal. Natężenie prądu początkowo zwykle spadało do pewnej wartości minimalnej, poczem wzrastało do mniej więcej stałej wartości końcowej. Także reprodukowalność tych doświadczeń okazała się znacznie gorszą i prąd po 24 godz nie zawsze był ustalony. Drobne różnice w sposobie obróbki powierzchni metalu katodowego powodowały następnie znaczne różnice w natężeniu prądu. Pozatem stwierdzono cały szereg anomalij. Tak np. układy cyna—żelazo, lub ołów—żelazo, w których żelazo początkowo stanowi biegun ujemny, wykazywały po pewnym czasie odwrócenie kierunku prądu. Podobny fakt został zaobserwowany przez E. Liebreicha <sup>1)</sup> dla układów

Pt—C i Hg—Cu. Interesujące było również, w pojedynczym wypadku, zachowanie się próbki stali Avesta 393S, której użyto do doświadczenia w stanie nieoszlifowanym, po długim przebywaniu na powietrzu. Próbka ta, po spięciu z platyną, w stężonym roztworze chlorków alkaliów, działała początkowo jako katoda, t. zn. miała wyższy potencjał niż platyna, natężenie prądu jednak szybko spadało, aby po 50 min osiągnąć wartość zerową, poczem prąd zmienił kierunek na normalny.

W niektórych wypadkach natężenie prądu wykazywało znaczne wahania. Wahania te miały szczególnie znaczną amplitudę i powtarzały się w dość regularnych odstępach czasu przy użyciu stali Avesta 393S jako katody, zaś czarnej blachy żelaznej jako anody, w stężonym roztworze NaCl + KCl. Rysunek 3 przed-



Rysunek 3. a b

stawia najcharakterystyczniejsze fragmenty z dwu takich doświadczeń. W doświadczeniu, z którego fragment przedstawiony jest na rysunku 3b, powierzchnia roztworu w ramieniu z próbką stali była pokryta olejem gazowym, w doświadczeniu 3a, tlen z powietrza miał swobodny dostęp do obu ramion. Mamy tu zatem do czynienia z znanym zjawiskiem perjodyczności przy rozpuszczaniu się metalu<sup>1)</sup>.

Jakkolwiek na podstawie powyższych wyników nie można przesądzać o wartości w ten

<sup>1)</sup> W. Hittorf, Z. physik. Chem. **30**, 481, (1899). W. Ostwald, Z. physik. Chem. **35**, 204 (1900). B. Strauss, J. Hinnüber, Z. Elektrochem. **34**, 407, (1928) i w. i.

<sup>1)</sup> Loc. cit.

sposób wykonanych badań dla praktycznego oceniania odporności metali na korozję, lub nawet, jak zdaje się wynikać, jakkolwiek w ten sposób wykonane badania nie ujmują z dostateczną ścisłością wszystkich czynników, wpływających na szybkość korozji metali, to jednak oczekiwać można na tej drodze ciekawych rezultatów, mogących mieć nie tylko teoretyczne, lecz i praktyczne znaczenie. Metody te umożliwiają np. szybkie badanie wpływu rozmaitych ciał, hamujących szybkość korozji, więc koloidów i t. p. Szereg takich badań wykonaliśmy.

Sieverts i Lueg <sup>1)</sup> stwierdzili, że substancje organiczne z azotem w pierścieniu (n. p. chinolina, akrydyna, chinina, brucyna), a ponadto nowokaina i kwas cyjanowodorowy, mają własność hamowania procesów rozpuszczania metali w kwasach. Autorowie tłumaczą to „zatruciem”, związki te zostają zaabsorbowane na części powierzchni metalu i wskutek tego szybkość rozpuszczania maleje.

W niniejszej pracy wykonano badania wpływu rozmaitych związków na natężenie prądu, płynącego przy spięciu dwu rozmaitych metali, zanurzonych w roztworze chlorków alkaliów. Z wszystkich użytych przez nas związków, a mianowicie: chinoliny, brucyny, mannitu, arseninu sodowego, cyjanku potasowego, tylko ten ostatni wpływał w sposób wyraźny na przebieg natężenia prądu. Dodatek drobnej ilości roztworu 1% cyjanku potasowego do ramienia z szlachetniejszym metalem, powodował natychmiastowy spadek natężenia prądu, natomiast dodanie KCN do ramienia z anodą nie wpływało, przynajmniej w pierwszej chwili, na wielkość natężenia. Dodatek cyjanku potasowego do ramienia z miedzią, w układzie z żelazem, powodował natychmiastowe odwrócenie kierunku prądu, co można tłumaczyć powstaniem kompleksyjnych anionów miedzi.

Tablica IV zawiera wartości natężeń prądów dostarczanych po dodaniu do przestrzeni katodowej 1 cm<sup>3</sup> 1% roztworu cyjanku potasowego w 2% roztworze chlorku sodowego, względnie w nasyconym NaCl + KCl (objętość elektrolitu w ogniwie wynosiła, jak po-

przednio 70 cm<sup>3</sup>). Dodatek większych ilości KCN albo nie powodował już zupełnie dalszego spadku natężenia, albo też obniżał je w nieznacznym tylko stopniu. Po dodaniu KCN wartość natężenia prądu nie osiągała już poprzedniej wartości, lecz przez dłuższy czas (24 — 48 godz) utrzymywała się na tym samym, niskim poziomie.

Zjawiska te zdają się wskazywać, że ma się tu do czynienia z „zatruwającym” działaniem cyjanowodoru.

TABLICA IV.

| Roztwór               | Metal katodowy | Katod. gest. prądu Amp/cm <sup>2</sup> | Strata met. katodowego mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. | Ilość tlenu wiążącego mg/cm <sup>2</sup> i 24 godz. |
|-----------------------|----------------|--|--|---|
| NaCl + KCl nas. + KCN | Cyna           | 1,0 × 10 <sup>-6</sup>                 | 0,055  | 0,007   |
| 2% NaCl + KCN         | Avesta 393 S   | 1,5 × 10 <sup>-5</sup>                 | 0,377  | 0,108   |
| „ „ „                 | Platyna        | 2,0 × 10 <sup>-6</sup>                 | —  | 0,014   |

Dodatek KCN powodował więc spadek natężenia do około 50% poprzedniej wartości (por. tablice II i III).

Badania wagowe. Dla porównania wyników powyższych badań „szybkich” z wynikami praktycznych oznaczeń wagowych, podano w tablicach V — VII. straty oznaczone w sposób zwyczajny, przez określenie ubytku wagi. Cyfry są porównywalne ze sobą, gdyż warunki doświadczeń były we wszystkich wymienionych poniżej wypadkach analogiczne. (Objętość roztworów 50 cm<sup>3</sup>, naczynia jednakowej wielkości i kształtu, czas trwania doświadczeń zawsze jednaki: 12 dni, jednako obróbka i wielkość powierzchni próbek). Różnice w wynikach kilkakrotnie powtarzanych oznaczeń nie przekraczały 10%.

TABLICA V.

Roztwór nasycony w 20° chlorku sodowego i chlorku potasowego.

| Metal         | Strata w mg/cm <sup>2</sup> i 12 dni | Metal | Strata w mg/cm <sup>2</sup> i 12 dni |
|---------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|
| Avesta 393S   | 0,10                                 | Glin  | Przybytek wagi                       |
| Bronz alumin. | 0,08                                 | Kadm  | 0,68                                 |
| Cyna          | 0,06                                 | Miedź | 0,47                                 |
| Druć fortep.  | 0,55                                 | Ołów  | 0,67                                 |

<sup>1)</sup> A. Sieverts, P. Lueg, Z. anorg. Chem, 126, 193, (1923).

TABLICA VI.  
Roztwór: 2% NaCl.

| Metal         | Strata<br>w mg/cm <sup>2</sup> i 12 dni |
|---------------|---|
| Avesta 393S   | 0,05                                    |
| Bronz alumin. | 0,29                                    |
| Cyna          | 0,14                                    |
| Drut fortep.  | 3,78                                    |
| Miedź         | 0,44                                    |

TABLICA VII.

| Roztwór   | Metal | Strata<br>w mg/cm <sup>2</sup><br>i 12 dni |
|---|-------|--|
| 50 cm <sup>3</sup> nas. NaCl + K Cl<br>i 1 cm <sup>3</sup> 1% KCN | Cyna  | 0,05                                       |
| " " "   | Miedź | 0,60                                       |
| " " "   | Olów  | 0,95                                       |
| 50 cm <sup>3</sup> 2% NaCl<br>i 1 cm <sup>3</sup> 1% KCN          | Cyna  | 0,03                                       |

### Wnioski.

Na podstawie przytoczonych w części II-ej wyników badań nad korozją metali w roztworach chlorków alkaliów, stwierdzić można co następuje:

1) Odnośnie do metodyki badań.

a) Badania bezprądowe (statyczna rejestracja napięcia, a tem mniej półbezprądowe

badania według Duffek a) nie dają jasnego obrazu o odporności metali na korozję.

b) Badania prądowe według Tödt a z pomocniczą katodą, lub pomocniczą anodą, dają rezultaty interesujące przede wszystkim pod względem teoretycznym, natomiast pełne znaczenie tych metod dla praktyki na razie należy uważać za niestwierdzone.

2) Odnośnie do istoty procesów korozji.

a) Prócz szybkości dopływu tlenu do katodowych części metalu, nader ważnymi dla chyżości postępu korozji w roztworach są katalityczne własności tych części (zdolność elektromotorycznego uaktywniania tlenu).

b) Katalityczne te własności były w zbadanych przez nas wypadkach niższe dla gładkiej platyny, niż dla innych metali; wyjątek pod tym względem stanowiła cyna.

c) Wielkość natężenia prądu w zbadanych wypadkach była niezależna od obecności w roztworze drobnych ilości: chinoliny, brucyny, mannitu, arseninu sodowego, natomiast dodatek drobnej ilości cyjanku potasowego powodował znaczny spadek natężenia prądu. Cyjanek działał w tym wypadku prawdopodobnie jako ujemny katalizator, zmniejszając powierzchnię czynną katody. (D. c. n.).

## Straty materiałowe i korozja aparatury przy odparowywaniu roztworów azotanu amonowego

Pertes en matériel et corrosion des appareils à la suite de la vaporisation de solutions d'azotate d'ammonium

L. WASILEWSKI i W. BĄDZYŃSKI.

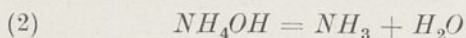
Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 35.

Azotan amonowy w technice otrzymuje się zazwyczaj przez neutralizację kwasu azotowego przy pomocy gazowego, z reguły syntetycznego, amonjaku. Ze względu na korozję naczyń metalowych, w których neutralizacja ma miejsce, przeprowadza się proces w taki sposób, ażeby przez cały czas reakcji roztwór zachowywał charakter amonjakalny. Osiąga się to przez kolejne doprowadzanie do przestrzeni reakcyjnej, to amonjaku gazowego, to kwasu azotowego (około 40%-owego), stale w ilości gwarantującej jeszcze zachowanie amonjakalnego charakteru roztworu.

Ze względu na silnie egzotermiczną reakcję tego procesu, roztwór jest chłodzony w całym szeregu chłodnic i cyrkuluje w zamkniętym kole, a nadmiar zneutralizowanego roztworu azotanu amonowego odpuszcza się w sposób ciągły z obiegu. W ten sposób uzyskany azotan amonowy, w pewnym stopniu amonjakalny, zbiera się teraz w odstojnikach, skąd dopiero odprowadza się do odparników, pracujących pod próżnią. Otóż w tej właśnie fazie fabrykacji, mianowicie podczas odparowywania, zauważono w technice, zwłaszcza w pewnych warunkach, dość znaczne straty amonjaku.

Straty te przy odparowywaniu roztworów wodnych  $NH_4NO_3$  pochodzą, jeśli chodzi o temperatury niezbyt wysokie, z hydrolitycznego działania wody na azotan amonowy.



przyczem amonjak niezjonizowany, uchodzi wraz z parą wodną. Roztwór natomiast nabiera charakteru kwaśnego wskutek pozostawania w roztworze nadmiaru jonów wodorowych. W miarę zwiększania się koncentracji tych jonów, ustala się równowaga, tak, że amonjak po pewnym czasie przestaje już dalej uchodzić, lub też uchodzi w minimalnych ilościach.

Stan takiej równowagi określiliby się równaniem:

$$(3) \quad K = \frac{(NH_4OH) \cdot (H^+) \cdot (NO_3')}{(NH_4NO_3) \cdot (H_2O)}$$

ponieważ  $NH_4NO_3$  i  $H_2O$  w pewnym zakresie temperatur są właściwie w takich ilościach, że mogą być uważane jako wielkości stałe, przeto ostatecznie stała równowagi wyraziłaby się równaniem:

$$(4) \quad K' = (NH_4OH) \cdot (H^+) \cdot (NO_3')$$

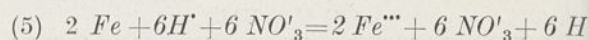
Widać stąd, że można przez utrzymywanie pewnej koncentracji jonów wodorowych sprowadzić do minimum ilość amonjaku, koniecznego do utrzymania stanu równowagi, a w ten sposób i zmniejszyć straty, pochodzące z tego źródła, o ile oczywiście nie będą zachodziły inne jeszcze uboczne reakcje.

Powyżej pewnej temperatury straty amonjaku przy odparowywaniu azotanu amonowego następują już nie na skutek hydrolizy, lecz na skutek rozkładu termicznego i nie jednakowej prężności par poszczególnych składników procesu rozkładowego, a więc  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $NO$  i  $O$ , względnie  $NH_3$  i  $HNO_3$ .

Oprócz tylko co omówionych czynników, na straty azotanu amonowego podczas odparowywania, może wywierać również mniejszy, lub większy wpływ i obecność takich czynników, jak materiał naczyń, w którym się roztwór odparowuje, jak przypadkowe, lub celowe zanieczyszczenia roztworu lub wreszcie, jak przewietrzanie roztworu, względnie próżnia. Szczególniej czynnik materiału aparatury jest niezmiernie ważny ze względu na to, że

kwaśny charakter roztworu, który jest niezbędny, jak widzieliśmy, dla obniżenia strat amonjaku, może jednocześnie prowadzić, przy nieodpowiednich warunkach, do zgubnej w skutkach korozji.

W obecności najtańszego materiału aparaturowego, jakim jest żelazo, proces odparowywania azotanu amonowego będzie wywoływał następujące dalsze reakcje przy temperaturach niższych.



Reakcje te, przebiegające częściowo na powierzchni zetknięcia się metalu z roztworem, częściowo zaś w samym roztworze, naturalnie zakłócać będą równowagę podaną równaniem 3, względnie 4, na skutek usuwania się jonów wodorowych z roztworu.

Jak z powyższych rozważań widać, te dwa warunki, mianowicie konieczność zmniejszenia strat amonjaku i konieczność unikania korozji, pozostają w pewnej sprzeczności pomiędzy sobą. Ta sprzeczność musiała być usunięta, jeśli miało się w sposób techniczny pokonać trudności związane z odparowywaniem azotanu amonowego.

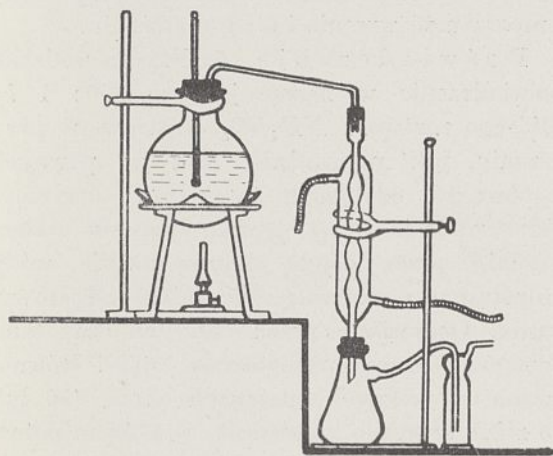
Celem wypośredniczenia możliwości zapobieżenia korozji ścian odparownika, oraz celem znalezienia optymalnych warunków, w których straty przy odparowywaniu azotanu amonowego byłyby najmniejsze, należało przede wszystkim dokładnie przestudjować zarówno przebieg samego rozkładu azotanu amonowego, jak i też zbadać wszystkie czynniki, które mogłyby mieć jakikolwiek bądź wpływ na proces odparowywania roztworów tej soli.

W pierwszym rzędzie przeprowadzono cały szereg systematycznych doświadczeń nad odparowywaniem roztworów azotanu amonowego w najrozmaitszych warunkach, zarówno w naczyniach szklanych, jak też i w naczyniach żelaznych, lub w naczyniach z materiałów, tak zwanych kwasoodpornych. Doświadczenia te prowadzono i w próżni i pod zwykłym ciśnieniem, z czystymi roztworami wodnymi azotanu amonowego, jak też i w obecności różnych dodatków, mogących cofnąć hydroлизę soli, lub też zmniejszyć szybkość korozji ścian naczyń. W dalszym ciągu podajemy kolejny opis i wyniki wykonanych doświadczeń.

## CZĘŚĆ I.

## I. Odparowanie w temperaturze wrzenia roztworu.

Do wszystkich doświadczeń przeprowadzonych i opisanych w części I, II i III używano tej samej aparatury, złożonej z kolby kulistej o  $1\frac{1}{2}$  l pojemności, połączonej rurką z chłodnicą wodną. Chłodnicę połączono z kolbą do zbierania kondensatu, tę ostatnią zaś z płóczką na mianowany  $H_2SO_4$ . Do każdego doświadczenia używano jednakowej ilości roztworu  $NH_4NO_3$ , o jednakowym stężeniu.



Rysunek 1.

Mianowicie 400 g suchego  $NH_4NO_3$  rozpuszczano w 600 g wody, czyli otrzymywano 1 kg 40%-go roztworu.

Roztwór odparowywano w kolbie kulistej, para wodna kondensowała się w chłodnicy i ściekała do odbieralnika. Płóczka z  $H_2SO_4$  miała na celu zatrzymanie ewentualnych resztek amonjaku.

Doświadczenie 1. Użyto 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$ . Nad roztworem przez cały czas odparowania przepędzano powietrze. Początek wrzenia w  $105^\circ$ . Odparowanie przebiega normalnie do  $210^\circ$ , powyżej zaś tej temperatury kolba zaczyna wypełniać się białymi dymami, wskutek sublimowania i rozkładu azotanu amonowego. Do  $210^\circ$  wszystka woda została odparowana z roztworu, gdyż powyżej tej temperatury już więcej nie ścieka z chłodnicy do odbieralnika.

W  $215^\circ$  przerwano ogrzewanie kolby. Po ochłodzeniu i zważeniu okazało się, że zebrano 590 g wody skondensowanej. Reakcja z odczynnikiem Nessler'a wykazała obecność

$NH_3$ , natomiast nie wykryto w niej ani  $NO$ , ani kwasu azotowego, przy pomocy odpowiednich odczynników, t. j. roztworów metafenyleno-dwuaminy i brucyny.

Do oznaczenia ilości  $NH_3$  w kondensacie używano zawsze  $n/5 H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  w płóczce zaś odmiareczkowały  $n/5 NaOH$ .

Woda skondensowana w pierwszym doświadczeniu zawierała 0,0430 g  $NH_3$ .

Czas odparowania wynosił około 5 godz.

Po odparowaniu wody z roztworu pozostał w kolbie stopiony  $NH_4NO_3$  (t. t.  $165^\circ$ ), który po ostygnięciu zestalił się, tworząc szklistą twardą masę.

Doświadczenie 2 i 3. Dwa następne doświadczenia dały nam w kondensacie tak nikle ślady  $NH_3$ , że nawet nie dały się one ilościowo oznaczyć. Przyczyną tego był fakt użycia przez nas do tych doświadczeń roztworu stopionego azotanu amonowego, który pozostał nam z doświadczenia 1. Wiadomo zaś z tego co powyżej podano, że w kondensacie nie zauważono nawet śladu  $NO$ , ani  $HNO_3$ , zatem cała ilość  $HNO_3$ , który został uwolniony w czasie odparowywania w ilości równoważnej straconemu  $NH_3$ , musiała pozostać w roztworze. W doświadczeniach 2 i 3 użyliśmy więc roztworu już zakwaszonego przez  $HNO_3$  i dzięki tej gotowej już kwasowości proces wydzielania się  $NH_3$ , wynikający z dysocjacji, został prawie zupełnie zahamowany.

Doświadczenie 4. Chcąc się przekonać w jakich temperaturach wydziela się największa ilość  $NH_3$ , w tem doświadczeniu zbieraliśmy kondensat frakcjami co  $10^\circ$ . Początek wrzenia  $105^\circ$ .

TABLICA I.

| Frakcja dystylatu | Objętość $H_2O$ skondens. w $cm^3$ | Straty $NH_3$ w g |
|-------------------|------------------------------------|-------------------|
| 105—110°          | 233                                | 0,0142            |
| 110—120°          | 194                                | 0,0106            |
| 120—130°          | 78                                 | 0,0053            |
| 130—140°          | 37                                 | 0,0009            |
| 140—150°          | 20                                 | 0,0009            |
| 150—160°          | 12                                 | 0,0018            |
| 160—180°          | 15                                 | 0,0035            |
| 180—210°          | 10                                 | 0,0106            |
| E                 | 599 $cm^3$                         | 0,0478 g          |

W  $210^\circ$  roztwór był już odparowany do sucha (599  $cm^3$  wody na użyte 600  $cm^3$ ) i w kolbie znajdował się stopiony azotan amonu.

Kolbę dystylacyjną ogrzewano dalej, aż do 245°, gazy zaś uchodzące ( $NH_3$ ) zbierano w wodzie.

Oznaczono:

TABLICA 2.

| Temperatura | Straty $NH_3$ w g |
|-------------|-------------------|
| 210°—230°   | 0,0177            |
| 230°—245°   | 0,0230            |
| E           | 0,0407 g          |

Tablica 1 wskazuje nam, że straty  $NH_3$  są początkowo duże w odstępach 10°, potem maleją, osiągając minimum przy 140°, potem znowu rosną. Do 210° została odparowana wszystka woda. Dalsze przegrzewanie stopionego azotanu amonowego powoduje coraz to większe straty amonjaku, jak widać z tablicy 2.

Przy przegrzaniu stopionego  $NH_4NO_3$  od 210° do 245°, strata sumaryczna  $NH_3$  wynosi bez mała tyle, co przy całkowitem odparowaniu roztworu od 40%  $NH_4NO_3$  do sucha.

Wyniki doświadczenia 4 są przedstawione na wykresie I i II-im, przyczem wykres I ilustruje straty  $NH_3$  przy odparowaniu do 210°, wykres II, odparowanie i przegrzanie stopionego  $NH_4NO_3$ .

Po ukończonem doświadczeniu rozpuszczono w wodzie stopiony  $NH_4NO_3$ , pozostały w kolbie i odmiareczkowano zawarty w nim  $HNO_3$  zapomocą  $n/5 NaOH$ . Otrzymano 0,3217 g  $HNO_3$ , co odpowiada mniejwięcej ilości utraconego amonjaku.

Tablica 1 wskazuje również, że w około 140° straty  $NH_3$  są najmniejsze, a potem zaczynają wzrastać. Straty  $NH_3$ , spowodowane są hydroлизą, stopień zaś hydrolizy zależy od temperatury i od stężenia jonów wodorowych. Wpływy temperatury i stężenia przeciwdziałają sobie. Temperatura 140°, której odpowiada roztwór 87,6%  $NH_4NO_3$  jest punktem, w którym te dwa wpływy najbardziej się nawzajem osłabiają. Powyżej 140°, pomimo, że stężenie rośnie, zaczyna przeważać wpływ temperatury w kierunku zwiększenia wydzielania się amonjaku.

Gdybyśmy więc mieli za zadanie otrzymać krystaliczny  $NH_4NO_3$  przez odparowanie częściowe, połączone z jaknajmniejszą stratą  $NH_3$  i krystalizacją, wówczas należałoby odparowywać przy wrzeniu do 140°, poczem krystalizować. Chcąc zaś mieć bardziej stężone

roztwory do krystalizacji, lub też odparowywać do sucha, należałoby odparowywać dalej nie przekraczając tej temperatury, bądź pod zwykłym, bądź pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób uniknęlibyśmy tych strat  $NH_3$ , które mają miejsce w temperaturach wyższych od 140°.

## 2. Zależność strat amonjaku od czasu odparowywania.

Chcąc obserwować tę zależność trzeba było uwolnić się od wpływu temperatury i stężenia, a więc wykonywać doświadczenia przy stałej temperaturze wrzenia i stałym stężeniu.

Doświadczenie 5. Przeprowadzono doświadczenie w następujący sposób: 1 kg 40%-ego roztworu  $NH_4NO_3$  odparowano przy wrzeniu, jak poprzednio, lecz w pewnych regularnych odstępach temperatur utrzymywano roztwór przez pewien czas w stałym stężeniu przez ciągłe doprowadzanie wody kroplami do roztworu, w miarę odparowywania. Oczywiście przez cały ten czas temperatura wrzenia pozostawała stała. Równocześnie w pewnych odstępach czasu (30 lub 15 min) zbierano kondensat, w którym potem oznaczano zawartości amonjaku.

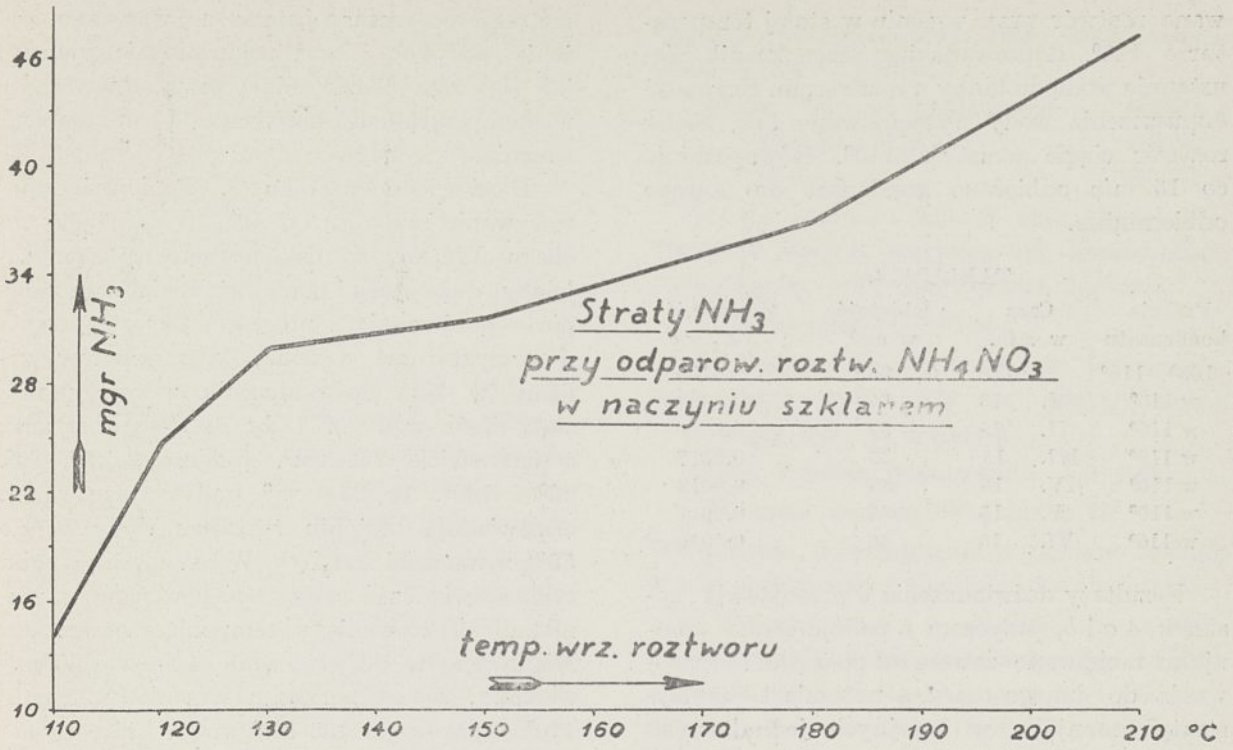
Następnie zamykano dopływ wody i odparowywano, dopóki temperatura nie wzrosła o 10°, poczem w nowej temperaturze znów powtarzano poprzedni proces.

TABLICA 3.

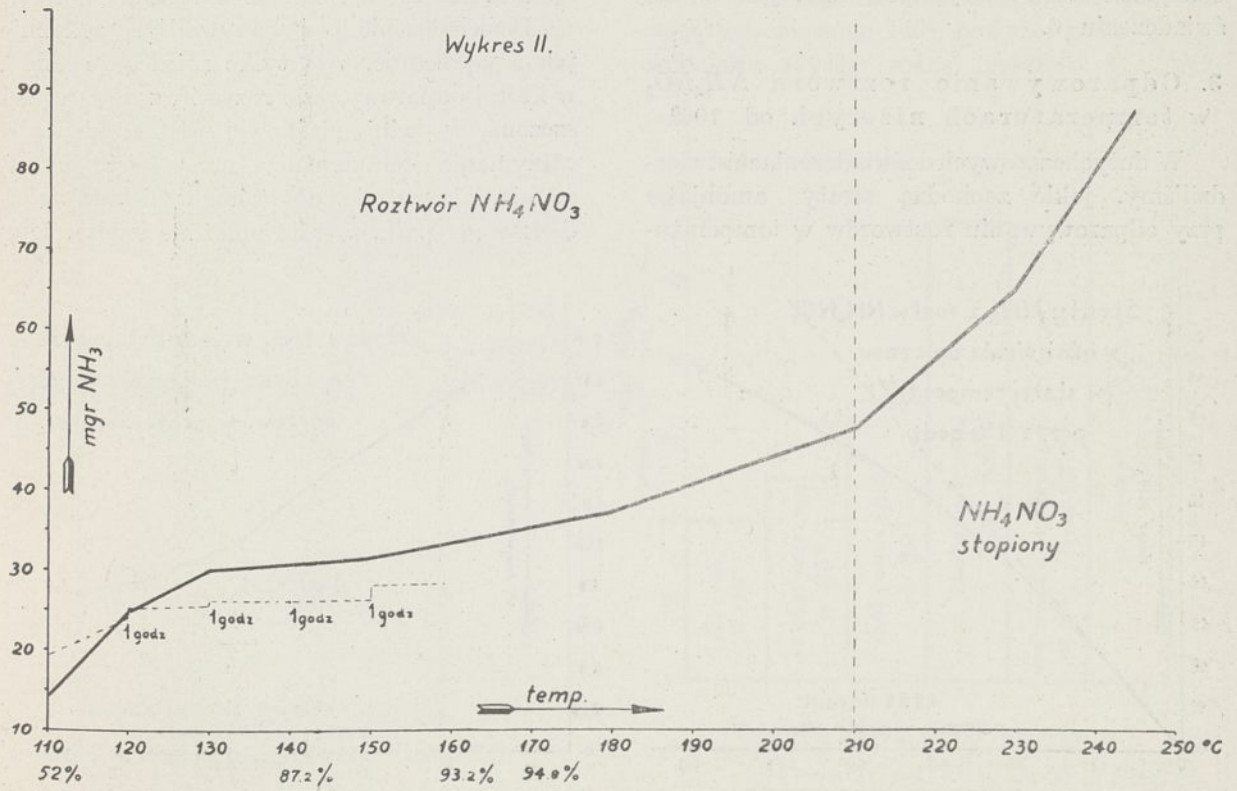
| Fracja    | Czas w min  | Obj. kondens. w $cm^3$ | Straty $NH_3$ w g |
|-----------|-------------|------------------------|-------------------|
| 105°—110° | 100         | 202                    | 0,0114            |
| w 110°    | pierwsze 30 | 120                    | 0,0047            |
| w 110°    | drugie 30   | 120                    | 0,0033            |
| 110°—120° | 65          | 209                    | 0,0047            |
| w 120°    | pierwsze 15 | 60                     | 0,0007            |
| w 120°    | drugie 15   | 60                     | 0,0005            |
| 120°—130° | 45          | 95                     | 0,0007            |
| w 130°    | pierwsze 30 | 75                     | 0,0000            |
| w 130°    | drugie 30   | 75                     | 0,0000            |
| 130°—140° | 15          | 32                     | 0,0000            |
| w 140°    | pierwsze 30 | 75                     | 0,0000            |
| w 140°    | drugie 30   | 75                     | 0,0000            |
| 140°—150° | 10          | 21                     | 0,0002            |
| w 150°    | pierwsze 30 | 65                     | 0,0010            |
| w 150°    | drugie 30   | 65                     | 0,0008            |
| 150°—160° | 5           | 10                     | 0,0003            |

Doświadczenie 6. 1 kg 40%-ego roztworu  $NH_4NO_3$  odparowano do temperatury wrzenia równej 110°, poczem utrzymy-





Rysunek 2.  
Wykres I.



Rysunek 3.

wano roztwór przy wrzeniu w stałej temperaturze  $110^{\circ}$ , doprowadzając przez kranik nieustannie wodę do kolby z roztworem. Szybkość dopuszczenia wody wyregulowano tak, ażeby roztwór ciągle wrzał w  $110^{\circ}$ . Równocześnie co 15 min odbierano kondensat do nowego odbieralnika.

TABLICA 4.

| Frakcja kondensatu            | Czas w min. | Objętość w $cm^3$ | Zawartość $NH_3$ w g |
|-------------------------------|-------------|-------------------|----------------------|
| $105^{\circ}$ — $110^{\circ}$ | 110         | 55                | 0,0100               |
| w $110^{\circ}$               | I. 15       | 55                | 0,0023               |
| w $110^{\circ}$               | II. 15      | 55                | 0,0020               |
| w $110^{\circ}$               | III. 15     | 55                | 0,0017               |
| w $110^{\circ}$               | IV. 15      | 55                | 0,0013               |
| w $110^{\circ}$               | V. 15       | 55                | 0,0011               |
| w $110^{\circ}$               | VI. 15      | 55                | 0,0010               |

Rezultaty doświadczenia 6 przedstawia rysunek 4a i b, przy czym a podaje straty amonjaku rachowane zawsze od początku odparowania do danego czasu, a natomiast b podaje straty amonjaku w kolejnych jednakowych odstępach czasu. Te ostatnie maleją. Wprawdzie doświadczenie 6 jest ważne dla jednej tylko temperatury  $110^{\circ}$ , ale z doświadczenia 5, i tablicy 3, widać, że i w innych temperaturach straty amonjaku w kolejnych jednakowych odstępach czasu maleją podobnie, jak w doświadczeniu 6.

### 3. Odparowywanie roztworu $NH_4NO_3$ w temperaturach niższych od $100^{\circ}$

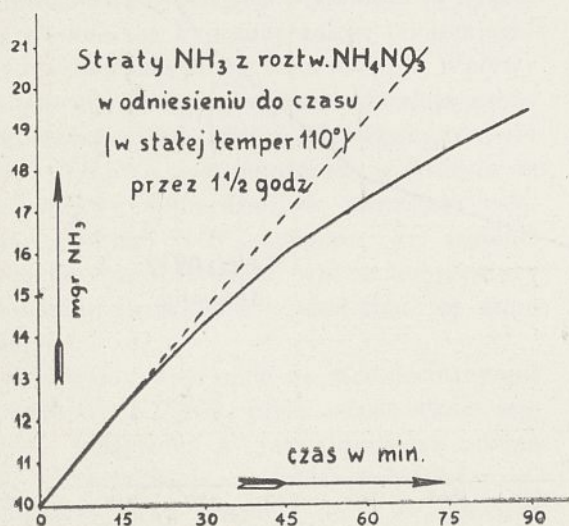
W dotychczasowych doświadczeniach stwierdziliśmy, jakie zachodzą straty amonjaku przy odparowywaniu roztworów w temperatu-

rze wrzenia, rosnącej wraz ze wzrostem stężenia  $NH_4NO_3$ . Teraz nasuwało się pytanie, jak się rzecz będzie miała przy odparowaniu w temperaturach niższych od temperatur wrzenia.

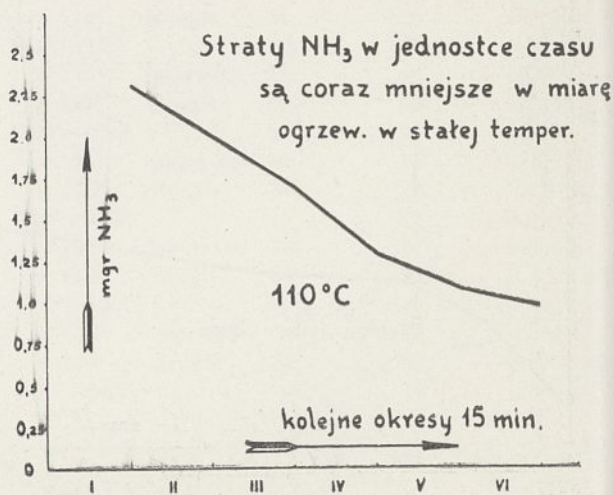
Doświadczenie 7. Ponieważ odparowywanie roztworu od  $40\%$   $NH_4NO_3$  do suchego  $NH_4NO_3$  w niskich temperaturach zajęłoby dużo czasu i ponieważ chodzi nam głównie o porównanie z procesem odparowywania w temperaturze wrzenia, więc odparowywaliśmy w tym doświadczeniu zawsze pewną stałą ilość wody z 1 kg  $40\%$ -go roztworu, a mianowicie  $233 cm^3$ , kolejno w  $70^{\circ}$ ,  $80^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  i  $100^{\circ}$ . Te  $233 cm^3$  wody odparowanej, odpowiadają stężeniu roztworu od  $40\%$  do  $52\%$  zawartości  $NH_4NO_3$ . W ten sposób wyniki tych doświadczeń mogły być porównane z wynikami odparowania w temperaturze wrzenia. Mianowicie w doświadczeniu 4 i na tablicy 1, widzimy, że od początku wrzenia ( $105^{\circ}$ ) do  $110^{\circ}$  odparowano  $233 cm^3$  wody, które zawierały  $0,0142 g NH_3$ .

Ponieważ w temperaturach niższych od  $100^{\circ}$  odparowanie przebiegałoby powoli, więc zwiększyliśmy jego szybkość, przepuszczając przez roztwór stały prąd powietrza, podobnie zresztą, jak to się czasami w technice stosuje.

Doświadczenie to wykonywaliśmy podobnie jak i poprzednie, z tą tylko różnicą, że kolba, w której odparowywano roztwór, została umieszczona w łaźni piaskowej dla łatwiejszego utrzymania temperatury na właściwym poziomie, a naczynie, do którego ściekała skondensowana para, zostało obłożone lodem, żeby



Rysunek 4a.



Rysunek 4b.

przepędzane powietrze nie porywało za sobą zbyt dużo pary wodnej.

TABLICA 5.

| Temperatura | Ilość wody odpar. w $cm^3$ | Straty $NH_3$ w g | Czas odparow. w godz |
|-------------|----------------------------|-------------------|----------------------|
| 70°         | 233                        | 0,0040            | 9                    |
| 80°         | 233                        | 0,0051            | 7                    |
| 90°         | 233                        | 0,0070            | 5                    |
| 100°        | 233                        | 0,0115            | 2                    |
| 105°—110°   | 233                        | 0,0142            | 1,5                  |

Ostatnia dolna pozycja tablicy 5-tej została zaczerpnięta z doświadczenia 4 dotyczy odparowania w temperaturze wrzenia. Zamieszczono ją tutaj w celu porównania z wynikami odparowania w niskich temperaturach. Z tablicy 5-ej widać, że im niższą jest temperatura odparowania, tem mniejsze są straty amoniaku. Stosunek jest taki, że w 70° straty  $NH_3$  są prawie trzy razy mniejsze, niż w 100°. Równocześnie jednak im niższa temperatura, tem dłuższy czas odparowania: np. dla 70° = 9 godz, dla 100° = 2 godz, a przy wrzeniu 105° = 110° tylko 1,5 godziny.

#### 4. Odparowywanie przy wrzeniu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tu wykonano trzy doświadczenia:

Doświadczenie 8. ciśn. 260 mm Hg. Początek wrzenia roztworu 78°, koniec odpa-

rowania do sucha przy 160°; czas trwania odparowania: 5 godzin.

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Strata $NH_3$ : w kondensacie | 0,0253 g |
| w płócznie z $H_2SO_4$        | 0,0025 „ |
| Razem:                        | 0,0277 g |

Doświadczenie 9. ciśn. 160 mm Hg. Początek wrzenia roztworu 68°, koniec odparowania przy 155°; czas trwania 5 godzin.

Strata  $NH_3$  — 0,0154 g

Doświadczenie 10. ciśn. 160 mm Hg. Odparowano tylko 233  $cm^3$  przy wrzeniu;

Strata  $NH_3$  — 0.0064 g.

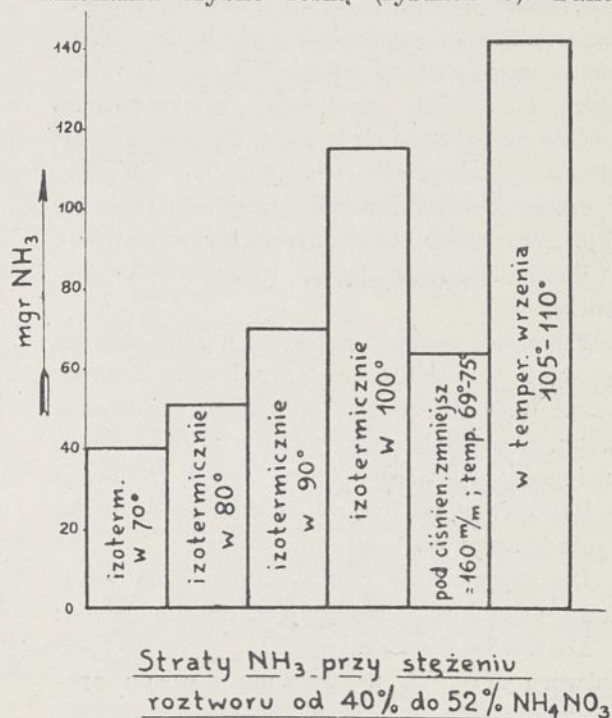
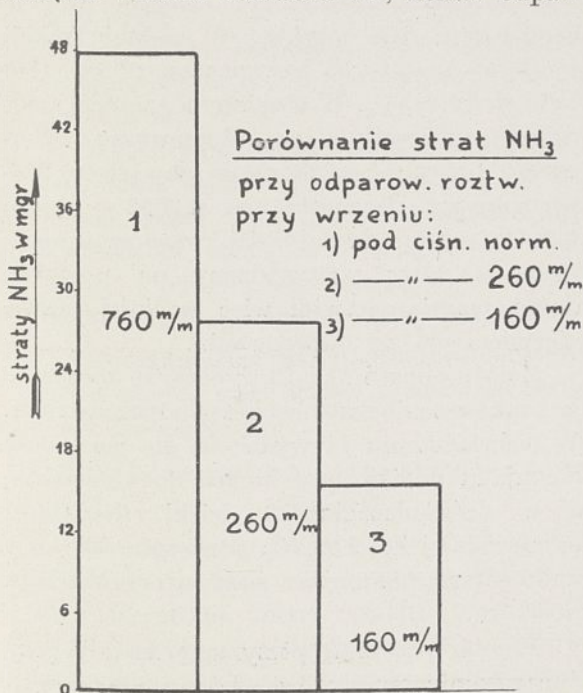
Czas trwania odparowania 1,5 godz.

Początek wrzenia 69°, koniec 75°.

To ostatnie doświadczenie wykonane zostało w celu porównania z wynikami doświadczenia 7.

Z doświadczeń 8 i 9 wynika, że zastosowanie zmniejszonego ciśnienia pociąga za sobą znacznie mniejsze straty amoniaku i tak przy ciśnieniu 260 mm słupa rtęci 1,7 razy, a przy ciśnieniu 160 mm, 3 razy mniejsze straty  $NH_3$ , niż przy odparowaniu pod zwykłym ciśnieniem, co uwidoczniła rysunek 5.

Zmniejszone ciśnienie pozwala nam uniknąć wysokich temperatur przy odparowaniu roztworów, szczególnie zaś temperatur przekraczających znacznie 140°, powyżej której straty amoniaku szybko rosną (rysunek 3). Fakt,



Rysunek 5.

że zmniejszone ciśnienie obniża straty amonjaku, należy przypisać wyłącznie temu, że zmniejszenie ciśnienia pozwala na odparowanie w niższych temperaturach, w których straty  $NH_3$  są znacznie niższe. Jeżeli natomiast porównamy dwa doświadczenia z odparowaniem w jednej temperaturze, np.  $80^\circ$  jedno pod zwykłym ciśnieniem i drugie pod zmniejszonym ciśnieniem, wówczas okaże się, że w tym drugim wypadku strata  $NH_3$  jest większa, niż w pierwszym, co jest zgodne z zasadą, że zmniejszone ciśnienie sprzyja przebiegowi tych reakcyj, które zachodzą ze wzrostem ilości cząsteczek w fazie gazowej.

Chcąc możliwie do minimum sprowadzić straty  $NH_3$  przy odparowywaniu roztworów  $NH_4NO_3$ , trzeba unikać wysokich temperatur, szczególnie wyższych od  $140^\circ$ . Daje się to skutecznie przez zastosowanie zmniejszonego ciśnienia. Ale jeszcze i na innej drodze można zmniejszyć te straty.

Jeżeli chodzi o odparowywanie w naczyniach zupełnie kwasoodpornych, to byłoby bardzo celowe, jak to już i z teoretycznych przesłanek wynika, zakwasić roztwór przed odparowaniem odpowiednią ilością kwasu azotowego. Ilość  $HNO_3$  będzie zależała od tego, do jakich temperatur mamy zamiar dojść przy odparowywaniu. Im wyższe będą te temperatury, tem więcej trzeba dodać kwasu azotowego. Stwierdziliśmy w doświadczeniach, że  $HNO_3$ , przy odparowaniu roztworu  $NH_4NO_3$  w szklanych naczyniach pozostaje w roztworze, a wcale nie ulatnia się z parą. Z parą uchodzą tylko amonjak powstały z hydrolizy  $NH_4NO_3$ . W czasie procesu odparowywania amonjak zostaje z roztworu usuwany, a kwas azotowy, w ilości odpowiadającej, pozostaje w roztworze.

Przez zakwaszenie roztworu z góry uniknie się strat amonjaku, gdyż hydroliza zostanie zawsze cofnięta wobec gotowego nadmiaru kwasu. W warunkach wykonanych doświadczeń powinno by wystarczyć  $0,5\text{ g } HNO_3$  (rachując na  $100\%$  kwas) na  $1\text{ kg}$  odparowanego do sucha krystalicznego azotanu amonowego.

Dla wyjaśnienia praktycznego tych rozumowań wykonano następujące doświadczenie:

Doświadczenie 11.  $1\text{ kg } 40\%$ -go roztworu  $NH_4NO_3$  zakwaszono kwasem azotowym w ilości  $0,1774\text{ g}$  absolutnego  $HNO_3$ . Roztwór powyższy odparowano do sucha,

zbierając frakcje pary skroplonej co  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$ .

Tablica 6 przedstawia wyniki badania kondensatu.

TABLICA 6.

| Frakcja kondensatu           | Objętość wody skondens. w $cm^3$ | Zawartość $NH_3$ w g |
|------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| $105^\circ\text{—}110^\circ$ | 233                              | niema                |
| $110^\circ\text{—}120^\circ$ | 194                              | „                    |
| $120^\circ\text{—}130^\circ$ | 78                               | „                    |
| $130^\circ\text{—}140^\circ$ | 37                               | „                    |
| $140^\circ\text{—}160^\circ$ | 32                               | „                    |
| $160^\circ\text{—}180^\circ$ | 15                               | „                    |
| $180^\circ\text{—}210^\circ$ | 10                               | 0,0122               |
| Suma                         | 599                              | 0,0122               |

Z tablicy tej widać istotnie, że amonjak zaczął się wydzielać z roztworu dopiero pod koniec odparowania, przy temperaturze wrzenia roztworu  $180^\circ\text{—}210^\circ$ .

Ilość wydzielonego z roztworu amonjaku jest prawie czterokrotnie mniejsza, niż przy odparowywaniu obojętnego roztworu azotanu amonowego, wynosi mianowicie  $0,0122\text{ g}$  wobec  $0,0478\text{ g}$  z roztworu obojętnego.

Doświadczenie 12.  $1\text{ kg } 40\%$ -go roztworu  $NH_4NO_3$  zakwaszonego przez  $0,2661\text{ g}$  absolutnego  $HNO_3$  odparowano do sucha. Ta dodana ilość  $HNO_3$  stanowi półtorakrotną ilość z doświadczenia 11. Zbierano frakcje kondensatu, jak zwykle. W żadnej frakcji nie było amonjaku, lecz począwszy od  $130^\circ$  były ślady  $HNO_3$ . W stopionym azotanie amonowym, pozostałym po odparowaniu, oznaczono przez miareczkowanie zawartość wolnego kwasu. Wyniosła ona  $0,2652\text{ g}$  wobec  $0,2651\text{ g}$  wprowadzonej ilości kwasu azotowego. Kwas azotowy wprowadzony na początku doświadczenia pozostał więc w ilości prawie niezmienionej po odparowaniu.

Z doświadczeń 11 i 12 wynika, że korzystne jest zakwaszanie roztworu przed odparowaniem. W doświadczeniu 11 wydzielila się mała ilość amonjaku dopiero pod koniec doświadczenia, a w doświadczeniu 12 dzięki dodatkowi odpowiedniej ilości  $HNO_3$  udało się całkowicie uniknąć strat amonjaku przy odparowywaniu roztworu.

Wyniki powyższe otrzymane zostały przy odparowaniu roztworów azotanu amonowego w kolbie szklanej. W technice jednak przeprowadza się odparowanie w panwiach, czy

też innego kształtu naczyniach żelaznych, lub też z metali specjalnych jak Avesta, Sonderstahl Kruppa V2A, V4A i V6A, aluminium i t. d.

Oczywiście materiał tych naczyń jest mniej odporny na działanie kwasu azotowego, niż szkło.

Tak np. w referacie p. t. „The Manufacture of Ammonium Nitrate”<sup>1)</sup> autor, opisując urządzenie fabryki azotanu amonowego podkreśla, jak ważną rzeczą jest unikanie przy odparowaniu roztworów  $NH_4NO_3$  rozwijania się kwasowości. W celu uniknięcia wzrostu kwasowości polecają nawet dodawanie pewnych małych ilości wapna palonego, lub tlenku cynku przy odparowywaniu. Obecność kwasu azotowego powoduje według autora szybką korozję metalu. Oczywiście, że przy takim ujęciu zagadnienia nie może być mowy o zmniejszeniu strat amonjaku, lecz wręcz przeciwnie.

### C Z Ę Ś Ć II.

#### ODPAROWYWANIE ROZTWORÓW $NH_4NO_3$ W OBECNOŚCI BLACHY ŻELAZNEJ.

Po wykonaniu dotychczasowych doświadczeń w naczyniu szklanym, zajęliśmy się w dalszym ciągu zbadaniem, jak odbywa się odparowanie roztworów w obecności blachy żelaznej. Gdybyśmy użyli do doświadczeń kolby żelaznej, wówczas mielibyśmy zmienione warunki ogrzewania z powodu różnicy przewodnictwa szkła i żelaza, skutkiem czego doświadczenia następne nie mogłyby być porównywane z poprzednimi.

Wobec tego użyliśmy do doświadczeń odparowania tej samej kolby szklanej, do kolby jednak przed każdym doświadczeniem wprowadzaliśmy taśmę z żelaznej blachy walcowanej o powierzchni równej co do wielkości powierzchni ogrzewanej kolby szklanej.

Korozję żelaza po odparowaniu mierzyliśmy przez ubytek wagi blachy żelaznej po skończonym doświadczeniu.

#### I. Odparowywanie czystego roztworu $NH_4NO_3$ .

Doświadczenie 13. Do 1 kg 40%-go roztworu azotanu amonowego w kolbie szklanej wrzucono taśmę żelazną o powierzchni  $330\text{ cm}^2$  i odparowano roztwór całkowicie, odbierając kondensat frakcjami jak poprzednio.

Roztwór już na zimno przybrał barwę żółtą, poczem w miarę odparowywania stawał się brunatny, pod koniec otrzymano stopiony azotan amon, barwy brunatnej, zanieczyszczony mocno tlenkami żelaza.

Tablica 7 przedstawia straty amonjaku i kwasu azotowego podczas odparowania.

TABLICA 7.

| Frakcja                   | Objęt. $\text{cm}^3$<br>wody skond. | Zawartość<br>$NH_3$ w g | Zawartość<br>$HNO_3$ w g |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| do $110^\circ$            | 240                                 | 0,3456                  | —                        |
| $110^\circ$ — $120^\circ$ | 205                                 | 0,0486                  | —                        |
| $120^\circ$ — $130^\circ$ | 72                                  | 0,0061                  | 0,0061                   |
| $130^\circ$ — $140^\circ$ | 33                                  | 0,0012                  | 0,0382                   |
| $140^\circ$ — $160^\circ$ | 28                                  | 0,0012                  | 0,1071                   |
| $160^\circ$ — $180^\circ$ | 13                                  | 0,0012                  | 0,0918                   |
| $180^\circ$ — $210^\circ$ | 8                                   | 0,0010                  | 0,0749                   |
| Suma                      | 599                                 | 0,4049                  | 0,3181                   |

Jak widać z tablicy 7, początkowo uchodził z parą wodną sam tylko amonjak i to w największej ilości na samym początku, gdy roztwór jeszcze był obojętny. Gdy roztwór doszedł do temperatury wrzenia  $120^\circ$  ( $71\% NH_4NO_3$ ) zaczyna uchodzić z parą także i kwas azotowy w ilościach znacznie większych, niż uchodzący równocześnie amonjak. Frakcje destylatu począwszy od  $130^\circ$  posiadają odczyn kwaśny, gdyż zawierają wolny kwas azotowy.

Wyniki tego doświadczenia różnią się znacznie od doświadczenia wykonanego podobnie, lecz bez wprowadzenia do roztworu blachy żelaznej. Strata amonjaku jest w obecności żelaza prawie dziewięć razy większa i zachodzi także strata  $HNO_3$ , czego w doświadczeniu 4 nie było.

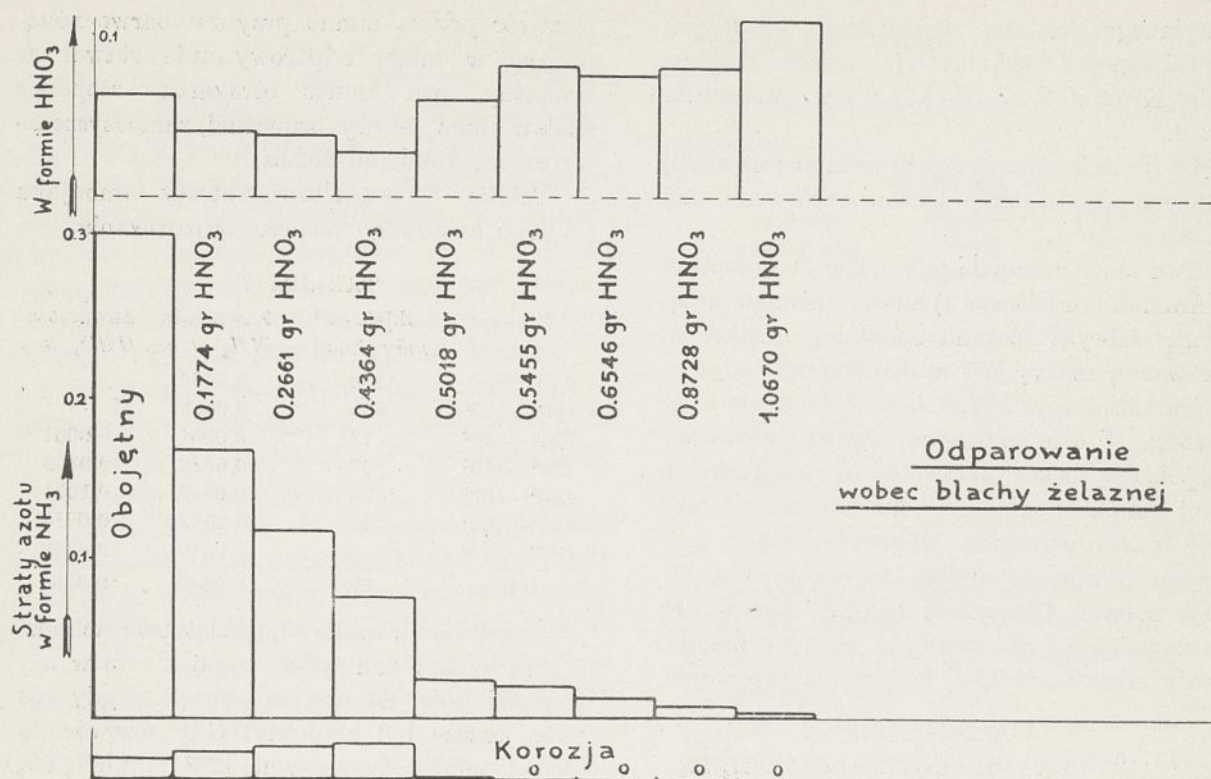
TABLICA 8.

| Nr. doświadczenia:             | Strata $NH_3$ : | Strata $HNO_3$ : |
|--------------------------------|-----------------|------------------|
| 4 bez blachy żelaznej          | 0,0478 g        | 0                |
| 13 w obecności blachy żelaznej | 0,4049 g        | 0,3181 g         |

Blacha żelazna użyta w doświadczeniu, straciła na wadze 0,1822 g. Ponieważ jednak znany jest wpływ  $HNO_3$  w kierunku wywołania stanu pasywnego u niektórych metali, a między innymi i żelaza, przeto, w następnych doświadczeniach zajęliśmy się zbadaniem wpływu zakwaszania roztworu gotowym  $HNO_3$  na straty  $NH_3$  i  $HNO_3$  przy różnych stężeniach kwasu w roztworze.

Doświadczenie 14. 1 kg 40%-go roztworu + 0,1774 g  $HNO_3$  absolutnego.

<sup>1)</sup> Chem. Met. Eng. 26. 7, (1922).



Rysunek 6.

TABLICA 9.

| Fracja                | Objętość wody skondens. w $cm^3$ | Strata $NH_3$ w g | Strata $HNO_3$ w g |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|
| do $110^\circ$        | 264                              | 0,1800            | —                  |
| $110^\circ-120^\circ$ | 215                              | 0,0396            | —                  |
| $120^\circ-130^\circ$ | 40                               | 0,0007            | —                  |
| $130^\circ-140^\circ$ | 30                               | 0,0007            | 0,0334             |
| $140^\circ-160^\circ$ | 27                               | 0,0004            | 0,0781             |
| $160^\circ-180^\circ$ | 13                               | 0,0004            | 0,0576             |
| $180^\circ-210^\circ$ | 9                                | 0,0010            | 0,0372             |
| Suma                  | 598                              | 0,2228            | 0,2063             |

Ubytek wagi blachy żelaznej = 0,3280 g.

Zarówno strata  $NH_3$  jak i  $HNO_3$  jest tu mniejsza, niż przy odparowywaniu roztworu obojętnego (doświadczenie 13). Wobec tego, że dodatek  $HNO_3$  zmniejsza straty  $NH_3$ , wykonaliśmy szereg doświadczeń, dodając dając coraz więcej  $HNO_3$  do roztworu.

W powyższym doświadczeniu blacha żelazna uległa silniejszej korozji, niż w doświadczeniu 13 (bez dodatku kwasu).

Otrzymany zaś stop był taksamo brunatny wskutek zanieczyszczenia, jak i stop  $NH_4NO_3$  z doświadczenia 13.

Doświadczenie 15. 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  zakwaszono przez dodatek 0,2661 g  $HNO_3$  (absol.) i odparowano.

TABLICA 10.

| Fracja                | Objętość wody skondens. w $cm^3$ | Strata $NH_3$ g | strata $HNO_3$ g |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------|------------------|
| do $110^\circ$        | 238                              | 0,1044          | —                |
| $110^\circ-120^\circ$ | 210                              | 0,0475          | —                |
| $120^\circ-130^\circ$ | 74                               | 0,0039          | —                |
| $130^\circ-140^\circ$ | 36                               | —               | 0,0316           |
| $140^\circ-160^\circ$ | 23                               | —               | 0,0614           |
| $160^\circ-210^\circ$ | 16                               | 0,0018          | 0,1023           |
| Suma                  | 597                              | 0,1576          | 0,1953           |

Ubytek wagi blachy żelaznej = 0,2890 g.

Strata  $NH_3$  jest coraz mniejsza.

Korozja nieco mniejsza, niż w poprzednim doświadczeniu.

Doświadczenie 16. 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3$  + 0,4364 g  $HNO_3$  (absol.)

TABLICA 11.

| Fracja                | V $cm^3$ | Strata $NH_3$ w g | Strata $HNO_3$ w g |
|-----------------------|----------|-------------------|--------------------|
| do $110^\circ$        | 233      | 0,0536            | —                  |
| $110^\circ-120^\circ$ | 230      | 0,0439            | —                  |
| $120^\circ-130^\circ$ | 57       | 0,0033            | —                  |
| $130^\circ-140^\circ$ | 32       | —                 | 0,0130             |
| $140^\circ-160^\circ$ | 20       | —                 | 0,0428             |
| $160^\circ-180^\circ$ | 15       | —                 | 0,0353             |
| $180^\circ-210^\circ$ | 10       | —                 | 0,0465             |
| Suma                  | 597      | 0,1008            | 0,1376             |

Ubytek wagi blachy żelaznej = 0,3073 g.

Otrzymany stop  $NH_4NO_3$  zanieczyszczony jak poprzednio.

Doświadczenie 17. 1 kg 40%-go roztworu  $NH_4NO_3 + 0,6546$  g  $HNO_3$  (absol.).

TABLICA 12.

| Frakcja   | V cm <sup>3</sup> | Strata<br>NH <sub>3</sub> w g | Strata<br>HNO <sub>3</sub> w g |
|-----------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| do 110°   | 214               | —                             | 0,0046                         |
| 110°—120° | 221               | —                             | 0,0242                         |
| 120°—130° | 73                | —                             | 0,0353                         |
| 130°—140° | 35                | —                             | 0,0409                         |
| 140°—160° | 32                | —                             | 0,0874                         |
| 160°—180° | 13                | —                             | 0,0576                         |
| 180°—210° | 10                | 0,0144                        | 0,1184                         |
| Suma      | 598               | 0,0144                        | 0,3684                         |

Ubytek wagi blachy żelaznej = 0,0001 g.

Odparowany do sucha azotan amonowy był biały i czysty w odróżnieniu od stopów  $NH_4NO_3$ , otrzymywanych w poprzednich doświadczeniach, które były barwy brunatnej. Blacha żelazna nie uległa prawie wcale korozji, gdyż straciła na wadze tylko 0,0001 g; otrzymany stop  $NH_4NO_3$ , rozpuszczony w wodzie dał zupełnie klarowny roztwór bez żadnego osadu tlenków żelaza.

Świadczy to, że  $HNO_3$ , jakie zastosowano do powyższego doświadczenia, jest już w możności wywołać stan pasywny żelaza w danych warunkach.

W doświadczeniu 13, w którym odparowywano roztwór niezakwaszony, obojętny, ubytek wagi blachy był pokaźny i otrzymano azotan zanieczyszczony tlenkami żelaza.

Zastosowany natomiast w doświadczeniu 17 dodatek  $HNO_3$  wywołał nie tylko zmniejszenie korozji żelaza prawie do zera ale także, co ważniejsze, spowodował zmniejszenie się strat amonjaku prawie do zera. Mianowicie strata  $NH_3$ , która w doświadczeniu 13 (bez zakwaszenia) wyniosła 0,4049 g amonjaku, w doświadczeniu 17 wynosi tylko 0,0144 g, czyli 29 razy mniej.

Strata  $HNO_3$  jest w doświadczeniu 17 nieco większa niż w 13, mianowicie o 0,05 g  $HNO_3$ .

Z porównania tych dwóch doświadczeń wynika jasno, że zakwaszenie roztworu przed odparowaniem byłoby nie tylko korzystne, ale nawet konieczne, gdyż powoduje bardzo poważne zmniejszenie strat amonjaku, oraz korozji materiału żelaznego i pozwala otrzymać przez odparowanie zupełnie czysty i śnieżno biały produkt.

W celu uzupełnienia powyższych danych, oraz chcąc przekonać się, jak wpłyną nieco

mniejsze lub większe dodatki kwasu azotowego do roztworu na straty  $NH_3$ ,  $HNO_3$  i korozję, wykonaliśmy jeszcze 4 doświadczenia: dwa z mniejszym i dwa z większym dodatkiem kwasu, niż w doświadczeniu 17.

Wyniki całości tych doświadczeń przedstawia tablica 13.

W następnych doświadczeniach 18 i 19 otrzymano po odparowaniu azotan amonu nieco mniej czysty, niż w doświadczeniu 17, równocześnie zaś strata amonjaku była tu większa. W doświadczeniach 20 i 21 otrzymano azotan jednakowo czysty i strata amonjaku była nieco mniejsza, niż w doświadczeniu 17, lecz powiększyła się znacznie strata kwasu azotowego z roztworu.

TABLICA 13.

| Nr. dośw. | Dodatek<br>HNO <sub>3</sub> w g | Strata<br>NH <sub>3</sub> w g | Strata<br>HNO <sub>3</sub> w g | Ubytek wagi<br>blachy żel. w g |
|-----------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 13        | 0                               | 0,4049                        | 0,3181                         | 0,1882                         |
| 14        | 0,1774                          | 0,2228                        | 0,2063                         | 0,3280                         |
| 15        | 0,2661                          | 0,1576                        | 0,1953                         | 0,2890                         |
| 16        | 0,4364                          | 0,1008                        | 0,1376                         | 0,3073                         |
| 19        | 0,5018                          | 0,0320                        | 0,3017                         | 0,0013                         |
| 18        | 0,5455                          | 0,0277                        | 0,4114                         | przyrost                       |
| 17        | 0,6546                          | 0,0144                        | 0,3684                         | 0,0001                         |
| 20        | 0,8728                          | 0,0112                        | 0,4058                         | 0,0042                         |
| 21        | 1,0670                          | 0,0085                        | 0,5644                         | 0,0007                         |

Jak widać z tablicy 13, lub wykresu 6, w miarę zwiększania ilości kwasu azotowego, dodawanego do roztworu, straty amonjaku maleją, zdążając do zera, straty kwasu azotowego początkowo maleją również, a potem nieco rosną. Ubytek wagi blachy żelaznej, początkowo przy małych dodatkach kwasu azotowego, jest pokaźny, począwszy jednak od pewnego stężenia kwasu (doświadczenie 20), staje się bliski zera.

Wypadek optymalny przedstawia doświadczenie 17, gdzie użyto 1,6 g absolutnego  $HNO_3$  na 1 kg odparowanego do sucha azotanu amonowego. Otrzymuje się tutaj bardzo małe straty amonjaku (28 razy mniejsze, niż przy odparowywaniu roztworu niezakwaszonego), małe straty kwasu azotowego, które zresztą zachodzą również w wypadku roztworu niezakwaszonego. Korozja materiału żelaznego jest równa prawie zeru, gdy tymczasem przy odparowaniu roztworu obojętnego jest ona bardzo duża.

Produkt otrzymany jest barwy śnieżno-białej i nie jest zanieczyszczony żelazem, gdy tymczasem azotan odparowany z roztworu niezakwaszonego jest barwy brunatnej skutkiem zanieczyszczenia tlenkami żelaza. (D. c. n.)

## Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

**Okręg Warszawski Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej.** Zarząd Okręgu Warszawskiego zawiadamia członków, że otworzył z dniem 1. I. b. r. **konto w P. K. O. Nr. 25135** i celem uniknięcia nieporozumień prosi swych członków o kierowanie odtąd wszelkich wpłat na P. K. O. pod powyższym numerem.

**II Kurs spawania i cięcia metali** dla Inżynierów i Techników organizuje w Warszawie Stowarzyszenie dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w czasie od 16-go lutego do 19 marca 1931 r. Kurs obejmuje 20 godzin wykładów i 40 godzin ćwiczeń. Zajęcia odbywać się będą w poniedziałki, wtorki, środy i czwartki od godz. 6 — 9 pp., w sali szkolnej kursów spawania przy ul. Grochowskiej Nr. 52 (fabryka „Perun”). Opłata wynosi Zł. 100, płatnych ratami, przy zapisie należy wpłacić 25 Zł. Zgłoszenia pod adresem Stowarzyszenia dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce, Warszawa ul. Hortensji 6, tel. 209-73.

**Nowe syntezы związków o przemysłowym znaczeniu, głównie alkoholi i rozpuszczalników,** które podejmuje „Union Carbide and Carbon Corporation” właścicielka fabryk węgliku wapnia w Niagara Falls, zwiększając swój zakres. Jak wynika ze sprawozdania firmy rozpoczęto już produkcję alkoholu metylowego w skali narazie ograniczonej ale przemysłowej; wysyłka towaru już się rozpoczęła. Synteza wychodzi z gazów odpadkowych pieców karbidowych. Rozpoczęła również pracę fabryka syntetycznego alkoholu etylowego obliczona na 10 milionów galonów rocznie, wobec 100 milj. gal. ogólnej rocznej produkcji Stanów Zjednoczonych. Niedawno rzucono na rynek „vinilit” sztuczną żywicę, nadającą się do wyrobu lakierów i mas plastycznych podobnych do bakelitu. Poza tem produkuje się tlenek etylenu stosowany w mieszaninie z bezwodnikiem węglowym, w której jest niepalny, do odymiania owoców przed wysyłką, które skutecznie chroni przed zepsuciem, oraz alkohol izopropilowy w miejsce etylowego do oczyszczania olejów mineralnych.

**Nowe wielkie złoża cyny odkryto w Hiszpanji** w okolicy Berango w departamencie biskajskim, ciągną się one na szerokości ok. 5 km. od Abra do Guipuzcoa, na głębokości 100 m. średnio. Zawierają ok. 45 kg. cyny w tonnie rudy. Cynie towarzyszy kobalt w nieoznaczonej dotąd ilości.

**Sprostowanie.** Pan inż. Zygmunt Leppert prosi nasz o zaznaczenie, że w artykule o „*Nowej metodzie oznaczania liczby kwasowości kopali*” w zeszycie 1 bieżącego rocznika na str. 2, kol. I wiersz 10 zamiast: „i mianować wprost” winno być „zadać”,

**Nowa powłoka nieprzemakalna.** Znana metoda Ruffa stosuje koloidalną zawiesinę mydła cynkowego. J. Braun, szukając silniejszej zasady, której mydło byłoby odporniejsze na hydrolizę, i wykazywało większe napięcie powierzchniowe, znalazł, że kadm nadaje się do tego celu. Obliczone ilości kwasu oleinowego i wodorotlenku kadmowego z dodatkiem odpowiedniej ilości amoniaku i wody zmydla się przy 60° i otrzymuje roztwór koloidalny, który w zamkniętych naczyniach da się bez zmian przechowywać bardzo długi czas. Można go stosować w bardzo cienkich warstwach, które nie wypełniają porów a tylko je powierzchownie zamykają, tak, że tkaniny lub materiały budowlane pokryte taką warstwą zachowują pożądaną nieraz przepuszczalność powietrza. Sztuczne suszenie na gorąco wzmacnia nieprzemakalność powłoki. Z napojonej tym sposobem bibuły do sączenia, lub zwykłej i wysuszonej przy 80° w suszarce można zrobić naczynia do wody. Cegły i talerzyki niepolewane zaopatrzone tą powłoką i zawieszane na wolnym powietrzu po kilku latach nie wykazywały żadnych zmian.

**Hydrogenacja węgla kamiennego** natrafiła widocznie na trudności zniechęcające, gdyż jak donosi prasa niemiecka „A.G. für Steinkohlenverflüssigung und Steinkohlenveredelung” w Duisburgu, która prowadziła tam zakład próbny z produkcją 4 t benzyny dziennie, oraz zatrudniającej 150 ludzi, zamknęła ten zakład obecnie definitywnie, podając jako powód drożyznę kapitałów zakładowych przy równoczesnym spadku cen produktów naftowych. Innemi słowy okazało się, że metoda jest nie rentowna, to znaczy nie rozwiązano trudności w przemysłowym zastosowaniu prób laboratoryjnych. Najprawdopodobniej winna tu jest idea pracy z pastą węglowo smołową, przeciskaną ślimacznicami przez rozgrzane retorty pod wysokim ciśnieniem, co musi działać na ściany naczyń choćby z najlepszych stalizszlifujących. Wydatek benzyny nie wytrzymuje widocznie obciążenia wysokimi kosztami, pochodzącymi z przerw ruchu i konieczności wymieniaania kosztownych części aparatury z wysokowartościowych materiałów zbudowanej. Niepowodzenie to nie odnosi się jednak do węgla brunatnego.

**Produkcja stałego bezwodnika węglowego** do chłodzenia, przekroczyła w Ameryce 30000 t i przewyższyła produkcję ciekłego bezwodnika w roku ubiegłym.

na str. 5. kol. I wiersz 17 zamiast: „wprost” winno być „zwrotnem” a na str. 5. kol. II wiersz 30 zamiast „Aethyl-oder Methylalkohol” winno być „Aethylalkohol und 20 cm<sup>3</sup> alkoholischer n/2 KOH”.