

20

HUTNIK

3

1952

Analiza chemiczna w metalurgii



CZASOPISMO NAUKOWO-TECHNICZNE POŚWIĘCONE ZAGADNIENIOM HUTNICTWA
WYDAWCA: PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE - KATOWICE

T R E Ś C

	Str.
DR INŻ. JAN INGLOT. Szybkie metody analizy chemicznej stali	77
MGR STANISŁAW GREGORCZYK. Metoda fotometryczna oznaczania wolframu i krzemu w stali	80
INŻ. WOJCIECH KLIMECKI. Staloscopia	86
MGR KONRAD SZMIDT. Zastosowanie polarografii do badań metali	90
INŻ. KRZYSZTOF RUTKOWSKI. Metody i urządzenia do kontroli zawartości gazu w metalach	95
NOWOŚCI Z DZIEDZINY HUTNICTWA	102
DZIAŁ NORMALIZACYJNY	109
WSRÓD KSIĄŻEK	111
RÓŻNE	115



СОДЕРЖАНИЕ

И. ИНГЛИОТ. Скоростные методы химического анализа стали.
СТ. ГРЕГОРЧИК. Фотометрический метод определения вольфрама и кремния в стали.
В. КЛИМЕЦКИ. Сталескопия.
К. ШМИДТ. Применение полярографии к научно-исследовательским работам по металлу.
К. РУТКОВСКИ. Методы и приборы для контроля содержания газов в металлах.
НОВОСТИ ИЗ ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ.
КРИТИКА.
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СТАНДАРТЫ.
РАЗНЫЕ СТАТЬИ.

CONTENTS

I. INGLOT. Rapid methods of the chemical analysis of steel.
St. GREGORCZYK. Photometric method of the determination of tungsten and silicon in steel.
W. KLIMECKI. Staloscopia.
K. SCHMIDT. The use of polarography in the examination of metals.
K. RUTKOWSKI. Methods and apparatus for the control of gas content in metals.
METALLURGICAL NEWS
NEW STANDARDS
CURRENT LITERATURE
MISCELLANEOUS NEWS

ADRES REDAKCJI I ADMINISTRACJI: KATOWICE, UL. STAWOWA 19, TEL. 324-44/45
KOLPORTAŻ: PPK „RUCH”, KATOWICE, UL. 3 MAJA 23, TEL. 317-75

WARUNKI PRENUMERATY; ABONAMENT: OPŁATA NORMALNA ROCZNIE 108,— ZŁ.

KONTO PKO KATOWICE III 12000/110. CENA ZESZYTU POJEDYNCZEGO 9,— zł

Format A4. Obj. ark. 6. Nakład 2.000 egz.

Papier. druk. sat. kl. V. 61×86, 60 g/m²

Nr zamówienia 1154 dnia 13 II. 52 r. Druk ukończono w marcu 1952 r.

Drukarnia: Robotnicza Spółdzielnia Wydawnicza „Prasa”, Katowice, ul. Sobieskiego 11.

R-8-12565

HUTNIK

CZASOPISMO NAUKOWO-TECHNICZNE POŚWIĘCONE ZAGADNIENIOM HUTNICTWA

ROCZNIK XIX

KATOWICE — MARZEC 1952

NR 3

Dr inż. JAN INGLÓT

K. D. 669. 14 : 545

Szybkie metody analizy chemicznej stali

Pierwsza Krajowa Narada Analityczna. — Ogólny podział i charakterystyka metod analizy ze szczególnym uwzględnieniem metod szybkich. — Tendencje rozwojowe metod analizy w metalurgii stali. — Zestawienia czasu trwania oznaczeń. — Wnioski.

W dniach 13 i 14 kwietnia 1951 r. odbyła się w Warszawie Pierwsza Krajowa Narada Analityczna. Uczestnicy tej Narady podjęli między innymi zobowiązanie wprowadzenia w chemicznych laboratoriach kontrolnych metod szybkościowych, doceniając ich znaczenie dla potrzeb przemysłu i realizowania 6-letniego planu gospodarczego. Żywe zainteresowanie Naradą jakie wykazali licznie reprezentowani przedstawiciele laboratoriów przemysłowych i szereg uchwał podjętych dla poprawy obecnego stanu techniki laboratoryjnej pozwalają sądzić, że zobowiązanie to będzie dotrzymane.

Szybkie analizy nie są nowością w laboratoriach przemysłu hutniczego. Wobec żywiołowego rozwoju metod analiz chemicznych i metod instrumentalnych oraz coraz większych potrzeb ruchu, laboratoria chemiczne mają jeszcze wiele do ulepszenia i udoskonalenia.

W warunkach przemysłowej kontroli produkcji przyjął się podział metod analizy chemicznej ilościowej na dwie zasadnicze grupy: na metody szybkie (pospieszne, ruchowe) właściwe procesom wytwarzania i metody odbiorcze (kwalifikacyjne) stosowane przy odbiorze surowców, półwyrobów i wyrobów gotowych [1]. Poza tymi dwiema grupami istnieją jeszcze metody orientacyjne i metody kontrolne. Podział powyższy, zresztą umowny, uzależniony jest od celu w jakim wykonuje się daną analizę. Różnica w poszczególnych grupach dotyczy dokładności i czasu wykonania danego oznaczenia. Szybkie metody oznaczeń rozwinęły się głównie na skutek potrzeb wydziałów produkcyjnych, które dla kontroli procesów technologicznych w różnych fazach ich przebiegu, żądają od laboratoriów chemicznych jak najszybciej wyników analizy. W miarę rozwoju techniki wytwarzania, żądają tych wyników w coraz krótszym czasie. Czas trwania procesu technologicznego jest miarodajny dla ustalenia szybkości wykonania analizy.

Metody nie odpowiadające żądanym wymaganiom dotyczącym dokładności i czasu nie mogą

spełniać podstawowych zadań kontroli jakimi są: zmniejszenie braków, podwyższenie jakości produkcji i ekonomiczne zużycie surowców oraz materiałów pomocniczych.

Spośród licznych metod odbiorczych (drugiej grupy) pierwszeństwo daje się tym metodom, które są szybsze. Wyraża się to w powszechniejszym użyciu metod objętościowych przed wagowymi i w coraz większym rozpowszechnianiu się fizyko-chemicznych i fizycznych metod analizy.

Szybkie metody w laboratoriach ruchowych są to często metody odbiorcze, do których wprowadzono pewne uproszczenia i modyfikacje, nie raz za cenę obniżenia dokładności, dla skrócenia czasu wykonania oznaczenia.

Szybkie analizy korzystają dzisiaj z bardzo bogatego wachlarza metod, których dostarcza i ciągle je pomnaża stały rozwój chemii analitycznej, chemii fizycznej, fizyki i rozwój aparatury pomiarowej.

Orientacyjny podział używanych w przemyśle metalurgicznym metod analizy ilościowej i ich przybliżoną charakterystykę przedstawiono w tablicy I.

Metody chemiczne, wagowa i objętościowa, doszły w ostatnich latach na odcinku analiz hutniczych do znacznego rozwoju. Stało się to dzięki zastosowaniu nowych odczynników, dzięki posługiwaniu się specjalnymi preparatami organicznymi, nowymi wskaźnikami i środkami utleniającymi. Biorąc pod uwagę równoczesne rozpowszechnienie się automatycznych biuret i pipet, tygli i lejeków sącących przy użyciu próżni oraz wag automatycznych, trzeba stwierdzić, że chemiczne metody analizy mogą często rywalizować z metodami fizyko-chemicznymi i fizycznymi, przy należytej zorganizowanej stawiance pracy, kolejności i koncentracji czynności.

Co można osiągnąć przy dobrej organizacji pracy ulepszonymi chemicznymi metodami, widoczne jest na przykładzie zagranicznego laboratorium ruchowego analizującego surówkę do przeróbki na stal sposobem Bessemera (tablica II). Laboratorium to przy obsadzie czterech

Podział i ogólna charakterystyka głównych metod analizy ilościowej

Metoda	Mokra					Sucha		
	waga z elektroanalizą	objętościowa z miareczkowaniem potencjometrycznym	kolorymetryczna	fotometryczna	poliarograficzna	staloskopowa	stalometryczna	spektrograficzna
Zasada metody	oddzianie przez: strącenie, utlenianie, wydzielenie elektrolitu, ekstrakcję, spalanie	utlenianie, redukcja, zobojętnianie, strącanie	wizualne lub obiektywne porównanie barwy	wizualny lub obiektywny pomiar natężenia barwy	elektroliza za pomocą kropłowej strumienia elektrody	wizualne porównanie natężenia linii	wizualny pomiar natężenia linii	pomiar fotometryczny natężenia linii
Przyrząd pomiarowy	waga analityczna	biureta z lub bez potencjometru	komparator, kolorymetr	fotometr	poliarograf	staloskop	stalometr	spektrograf z mikrofoto-metrem
Źródła pomyłki	adsorpcja, rozpuszczalność	czynnik subiektywny, zatrucie elektrody	niestatość barwy czynnik subiektywny, nagrzewanie fotokomorcki	niestatość barwy czynnik subiektywny, nagrzewanie fotokomorcki	nieczyste odczynniki, nieodpowiedni elektrolit, pH	czynnik subiektywny	czynnik subiektywny	niejednorodność próbek, wady płyty
Stopień trudności	uciażliwa w szerokich granicach	umiarkowany	niski	niski do umiarkowanego	umiarkowany do wysokiego	umiarkowany	umiarkowany	umiarkowany do wysokiego
Czułość	często niska	umiarkowana	bardzo wysoka	bardzo wysoka	bardzo wysoka	umiarkowana	umiarkowana	umiarkowana
Czas wykonania	długi	średni lub krótki	krótki	krótki	średni	krótki lub bardzo krótki	krótki lub bardzo krótki	krótki lub bardzo krótki
Zastosowanie	skomplikowane próbki, Al, Co, W, Si	powszechne	nieznaczne zanieczyszczenia, ślady	stałe nisko i wyżej stopowe	niskie zawartości	bardzo skomplikowane próbki — niemożliwa dla niektórych metaloidów i śladów niektórych pierwiastków	bardzo skomplikowane próbki — niemożliwa dla niektórych metaloidów i śladów niektórych pierwiastków	bardzo skomplikowane próbki — niemożliwa dla niektórych metaloidów i śladów niektórych pierwiastków
Potrzebna ilość do wykonania analizy	umiarkowana lub duża	umiarkowana	mała	mała	b. mała	próbka lub przedmiot	próbka lub przedmiot	próbka normalna
Koszty wyposażenia	umiarkowane	niskie do umiarkowanych	niskie	wysokie	wysokie	umiarkowane	umiarkowane	bardzo wysokie
Koszty ruchowe	umiarkowane do wysokich	niskie do umiarkowanych	niskie	niskie do umiarkowanych	umiarkowane	niskie	niskie	niskie do umiarkowanych

Tablica II
Czas oznaczania składników metodami chemicznymi

Składnik	Mn	P	S	Si
Metoda oznaczania	miareczkowa	miareczkowa	miareczkowa	wagowa
Czas trwania oznaczenia w min	4 1/4	6 1/4	5 1/4	6 1/4

Tablica III
Projektowane wyposażenie w aparaty optyczne chemicznych laboratoriów przemysłu metalurgicznego w Związku Radzieckim

Wielkość zakładu	Ilość projektowanych aparatów				
	kolorymetr	fotometr	staloskop	stalometr	spektrograf
Duży	2	2	6	3	2
Średni	2	2	4	2	1
Mały	1	1	2	1	—

pracowników (w tym jeden chemik i trzech pomocników) wykonuje oznaczenia manganu, fosforu, siarki i krzemu, niekiedy węgla, w ciągu 6 1/4 minuty.

Wyniki otrzymane metodami pospieszonymi były zgodne z wynikami otrzymanymi przy zastosowaniu metod odbiorczych, co udowodniono za pomocą prób kontrolnych.

Za granicą daje się zauważyć ostatnio wyraźna tendencja do przejścia w analizie metalurgicznej ze skali „makro“ na skalę „mikro“, albo też „półmikro“. Używanie odważki 50 mg nie jest już rzadkością, a waga „mikro“ przestaje mieć zastosowanie wyłącznie do prac badawczych. Mikrometody zużywają znacznie mniej odczynników, zmniejszają dzięki temu koszty wykonania analizy i są o wiele szybsze od metod „makro“ przy tej samej dokładności. Również szerokie zastosowanie mają szybkie i tanie, jakościowe i ilościowe metody kropkowej (bezwiórowej) analizy stali. Tych metod używa się przede wszystkim przy sortowaniu złomu i identyfikacji pomieszanych gatunków stali.

Tablica IV
Czas trwania oznaczenia metodami znormalizowanymi

Składnik	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	V	Mo	W
Czas trwania oznaczenia w min	7	17	12—15	8—10	10 (fot.)—25 (miar.)	15	5	30	25

Tablica V
Czas trwania oznaczenia metodą analizy spektralnej

Gatunek stali	Określany pierwiastek	Czas w sek
Stal chromowa	Cr	9
„ chromowoniklowa	Cr, Ni	21
„ chromowoniklowolframowa	Cr, Ni, W	30
„ chromowoglinomolibdenowa	Cr, Mo, Al	24

Tablica VI
Czas potrzebny do wykonania analiz metodami chemicznymi i spektralnymi

Składnik	Czas najkrótszy w min		Czas najdłuższy w min		Czas średni w min	
	chem.—spektr.	chem.—spektr.	chem.—spektr.	chem.—spektr.	chem.—spektr.	chem.—spektr.
C	6	1,7	30	7	17	4
Mn	7	12	35	22	18	17
P	12	—	60	—	28	—
S	7	16	27	56	16	35
Ni	18	12	110	49	46	26
Cr	14	10	105	48	40	21
Mo	17	12	135	48	42	25
Cu	23	12	133	48	61	25
Sn	23	12	80	25	49	19

Dziedzinę fizyko-chemicznych i fizycznych metod analizy cechuje również wspaniały rozwój. Na szczególną uwagę zasługują metody analizy potencjometrycznej, polarograficznej, kolorymetrycznej i fotometrycznej, a specjalnie metody analizy spektralnej. Na wspomnianej Naradzie Analitycznej poświęcono dużo miejsca metodom fizyko-chemicznym i fizycznym w referatach ogólnych i szczegółowych [2]. Metody te będą miały zawsze przewagę nad metodami chemicznymi, jako więcej obiektywne i pewniejsze przy masowym wykonaniu analiz. Pracownik, który je raz opanował w ruchu, nigdy nie wróci do metod chemicznych.

Dzięki rozwojowi aparatury rozszerzył się znacznie zakres zastosowania fizyko-chemicznych i fizycznych metod, zwiększyła się ich dokładność i skrócił się czas potrzebny do wykonania analiz. W dziale badań stali zaznacza się coraz szersze zainteresowanie i posługiwanie metodami fotometrycznymi i spektralnymi jako szybkimi metodami analizy. Tę tendencję charakteryzuje przewidziane wyposażenie w aparaty optyczne projektowanych laboratoriów [3] przemysłu metalurgicznego w Związku Radzieckim (tablica III).

Duże są osiągnięcia radzieckie w dziedzinie szybkich analiz stali. Widać to z zamieszczonego

Tablica VII

Porównanie czasu trwania oznaczenia metodą wagową i fotometryczną

Składnik	Cu		Si		P		W	
	wag.	fot.	wag.	fot.	wag.	fot.	wag.	fot.
Czas trwania oznaczenia w min	120	10 - 25	120	15 - 35	90	15 - 20	120	40 - 50

zestawienia czasu, jaki jest potrzebny do oznaczenia składników stali znormalizowanymi metodami chemicznymi i fizyko-chemicznymi (tablica IV) oraz metodą analizy spektralnej (tablica V).

Interesujące są również dane szybkości oznaczeń składników stali, laboratoriów ruchowych z 41 zakładów przemysłu amerykańskiego, uzyskane metodami chemicznymi oraz metodą analizy spektralnej (tabl. VI) [4].

Podany czas liczony jest od pobrania próbki do oddania wyników analizy.

Rozwijająca się systematycznie w naszych laboratoriach chemicznych przemysłu hutniczego technika szybkich analiz powinna iść przede wszystkim po linii unowocześnienia metod chemicznych, spopularyzowania fotometrycznych metod analizy stali oraz szerszego stosowania analizy spektralnej.

Orientacyjne zestawienie (tablica VII) czasu oznaczeń kilku składników stali metodą fotometryczną i często u nas używaną metodą wagową, zdecydowanie przemawia za rozpowszechnie-

niem metod fotometrycznych, które są równocześnie metodami znacznie tańszymi.

Czasy oznaczeń fotometrycznych podano na podstawie długich doświadczeń jednego z naszych laboratoriów, czasy oznaczeń wagowych na podstawie ankiety z kilku hut.

Jeszcze atrakcyjniej jak wiemy zapowiadają się metody analizy spektralnej. Na odbytym w GIMet 6 grudnia 1951 r. zebraniu, poświęconym omówieniu zastosowania metod analizy spektralnej w laboratoriach przemysłowych można było usłyszeć o zaawansowanych pracach w tej dziedzinie w laboratorium Instytutu oraz w kilku laboratoriach zakładów przemysłowych.

Literatura

1. A. M. Dymow. *Tiechniczeskij analiz rud i metałow*, Moskwa 1949.
2. *Przemysł Chemiczny* 1951, nr 6, str. 326-352, nr 7-8, str. 385-404, nr 11, str. 652-660.
3. *Maszynostrojenije*, tom 14, Moskwa 1946.
4. A. Mund. *Stahl und Eisen* 1948, nr 25/26, str. 465-478.

Mgr STANISŁAW GREGORCZYK

K. D. 669. 14:669. 27:669. 782:535. 24:545

Metoda fotometryczna oznaczania wolframu i krzemu w stali

Metoda fotometryczna oznaczania wolframu w stali. — Sposób wzorcowania fotometru. — Fotometryczne oznaczanie krzemu w stali i wzorcowanie fotometru. — Porównanie wyników analiz stali wzorcowych i innych.

Wagowe metody oznaczania wolframu i krzemu w stali, stosowane powszechnie w laboratoriach hutniczych, są uciążliwe i zajmują dużo czasu. Wiele czasu pochłaniają tu typowe dla metod wagowych czynności, jak odparowywanie, sączenie, przemywanie, suszenie czy też prażenie osadów. Dalsze straty czasu powodują: konieczność dwukrotnego wydzielania krzemionki przy analizie stali o wyższej zawartości krzemu oraz konieczność pozostawiania roztworu z osadem na okres czasu 12 — 24 godzin przy analizie stali o małej zawartości wolframu (nawet przy zastosowaniu cynchoniny lub rodaminu B). Również niemało czasu zajmuje usuwanie albo też oznaczanie zanieczyszczeń znajdujących się w krzemionce lub w trójtlenku wolframu, otrzymanych przy analizie stali stopowych. Wszystkie te czynniki wpływające tak znacznie na czas trwania analizy i powodujące

jej uciążliwość odpadają przy zastosowaniu do oznaczania wolframu i krzemu metody fotometrycznej.

Niżej podajemy opis takiej metody stosowanej w naszym laboratorium chemicznym.

Oznaczanie wolframu

Metodę fotometryczną oznaczania wolframu, opartą na reakcji jonów wolframu z jonami rodanowymi w obecności chlorku cynawego jako środka redukującego, wprowadzili do literatury naukowej Feigel i Krumholz [1]. Dzisiaj znane są najrozmaitsze modyfikacje tej metody opisane w pracach: Feryanczyca [2], Połujekto-wa [3], Popowa i Dorokhowej [4], Szakowa [5], Czernichowa i Karajewskiej [6], Wozniesińskiego [7], Bogdanczenki i Sapira [8], Gentry i Sherringtona [9], Westwooda i Mayera [10] oraz Wooda [11].

Punktem wyjściowym dla naszych doświadczeń była wydana jako ostatnia praca A. A. R. Wooda. Przy wykonanych próbach badaliśmy wpływ na zabarwienie roztworu — stężenia mieszaniny kwasów do rozpuszczania, dodawanych odczynników: kwasu solnego, rodanku potasu i chlorku cynawego, a następnie rozcieńczenia i dymienia, temperatury, czasu wywoływania barwy oraz obecności innych pierwiastków.

Na podstawie naszych badań stwierdziliśmy, że dodawanie do roztworu wolframu najpierw roztworu rodanku potasu, a następnie chlorku cynawego, zgodnie z opisem Wooda, nawet dokładnie w tych samych, ściśle kontrolowanych warunkach, prowadzi do otrzymywania zabarwienia wahającego się od zielonawożółtego do jasnożółtego, a w konsekwencji do różnych odczytów ekstynkcji. Jeżeli jednak najpierw gotować roztwór wolframu z chlorkiem cynawym w ciągu 2—3 minut, a potem dodać roztwór rodanku uzyskuje się doskonale zgodne wyniki.

Następnie zaobserwowaliśmy, że wywoływanie barwy przy 20° C, jak podaje Wood, daje za niskie wyniki. Optymalnym zakresem temperatur do wywołania barwy jest 13—17° C. W odniesieniu do wpływu innych czynników uzyskaliśmy wyniki zgodne z wynikami Wooda. Do pomiarów stosowaliśmy fotometr Pulfricha.

1. Zasada oznaczania

Podstawą oznaczania wolframu w stali jest reakcja między jonami wolframu i jonami rodanowymi w obecności chlorku cynawego, jako czynnika redukującego, w środowisku kwasów siarkowego i fosforowego. Wolfram w środowisku tych kwasów utrzymuje się w roztworze jako kwas fosforowowolframowy i w obecności chlorku cynawego oraz znaczniejszej ilości stężonego kwasu solnego zabarwia z rodankiem potasu roztwór na żółto, przy czym intensywność tego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia wolframu w próbce.

Zawartość wolframu otrzymuje się drogą pomiaru ekstynkcji fotometrem Pulfricha, metodą kompensacji, uwzględniając poprawki na zabarwienie pochodzące od wanadu i molibdenu.

2. Potrzebne odczynniki

Mieszanina kwasów do rozpuszczania — do 165 ml H_2PO_4 (1,7) dodać 150 ml H_2SO_4 (1,84) i dopełnić po ochłodzeniu wodą do 1 litra.

Kwas azotowy — HNO_3 (1,2).

Roztwór rodanku potasu — 75 g KCNS rozpuścić w 1 litrze wody.

Roztwór chlorku cynawego — 90 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuścić w kolbie miarowej o pojemności 1 litra w HCl (1,18) i dopełnić naczynie tym samym kwasem do kreski. Stosować świeży roztwór.

Roztwory do wzorcowania:

Roztwór wolframu — 1,794 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ch. cz.) rozpuścić w kolbie miarowej

o pojemności 1 litra w małej ilości wody i dopełnić potem wodą do kreski. 1 ml roztworu zawiera 0,001 g W.

Roztwór wanadu — 0,2545 g żelazowanadu o zawartości 52,2% V i 0,74 g żelaza zredukowanego (wolnego od W, V i Mo) umieścić w kolbie miarowej o pojemności 100 ml i rozpuścić w wodzie królewskiej dopełniając potem wodą do kreski. 1 ml roztworu zawiera 0,002 g V.

Roztwór molibdenu — 0,2 g molibdenu metalicznego (99,9% Mo) i 8,8 g żelaza zredukowanego (wolnego od W, V i Mo) umieścić w kolbie miarowej o pojemności 100 ml. Następnie rozpuścić w wodzie królewskiej i dopełnić wodą do kreski. 1 ml roztworu zawiera 0,002 g Mo.

3. Wykonanie oznaczenia

Odważyć:

1 g stali przy zawartości wolframu do 1%
0,5 g stali przy zawartości wolframu powyżej 1 do 2%

0,25 g stali przy zawartości wolframu powyżej 2 do 3%

0,20 g stali przy zawartości wolframu powyżej 3 do 20%

Odważkę rozpuścić w kolbie miarowej o pojemności 100 ml w 40 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania. Zawartość kolby utlenić 5 ml kwasu azotowego (1,2) i odparować do pojawienia się dymów SO_3 .¹

Do ochłodzonego nieco roztworu dodać kilka kropli wody i odparować powtórnie do pojawienia się dymów.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawartość naczynia rozcieńczyć wodą do kreski i energicznie skłócić. Przy zawartości 10—20% wolframu w stali odebrać pipetą 25 ml roztworu do drugiej kolby miarowej o pojemności 100 ml, dodać 30 ml mieszaniny kwasów siarkowego i fosforowego, odparować do pojawienia się dymów SO_3 , ochłodzić, dopełnić wodą do kreski i silnie skłócić.

Następnie, tak w przypadku stali o niższej zawartości, jak i przy stalach o zawartości 10—20% wolframu odebrać z roztworu macierzystego pipetą dwie porcje po 10 ml do dwóch kolb miarowych, każda o pojemności po 50 ml.

Jeden z tych roztworów jest „roztworem porównawczym“, a drugi „roztworem zabarwianym“. Roztwory te traktować następująco:

„Roztwór porównawczy“ — dodać 30 ml roztworu chlorku cynawego (ochłodzonego do 13—17° C), dopełnić wodą o tej samej temperaturze do kreski i energicznie skłócić.

„Roztwór zabarwiany“ — dodać 30 ml chlorku cynawego, zagrzeć do wrzenia, utrzymać w stanie łagodnego wrzenia w ciągu 2—3 minut, odstawić z płyty grzewczej na okres cza-

¹ Naczynie z roztworem próbki stali usunąć z płyty grzewczej zaraz po pojawieniu się wyraźnych dymów SO_3 .

su 2 minut, a w końcu ochłodzić do temperatury 13 — 17° C. Ochłodzoną zawartość kolby dopełnić do kreski roztworem rodanku potasu o tej samej temperaturze i energicznie skłócić¹.

Obydwa roztwory pozostawić przy temperaturze 13 — 17° C na okres czasu 15 minut lub dłużej, a następnie wykonać pomiar ekstynkcji fotometrem Pulfricha napełniając uprzednio jedną kiuwetę „roztworem porównawczym“, a drugą „roztworem zabarwianym“.

Dla zakresu od 0 — 5 % W użyć kiuwety dwucentymetrowej.

Dla zakresu od 5 — 10 % W użyć kiuwety jednocentymetrowej.

Dla zakresu od 10 — 20 % W użyć kiuwety dwucentymetrowej.

Przy pomiarze stosować żarówkę rtęciową H. Q. E. oraz filtr świetlny Hg 436.

Do obliczania wyników stosować wykres wzorcowej krzywej i wykresy poprawek na wanad i molibden lub odpowiednie tablice wzorcowe.

Trwałość zabarwienia przy temperaturze 13 — 17° C wynosi około 1,5 godziny.

Czas trwania analizy dla pojedynczej próbki wynosi 40 — 50 minut, a dla analizy w serii 10 — 15 minut.

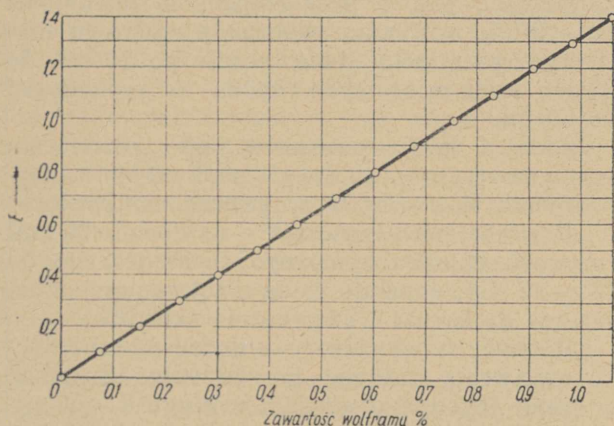
4. Dokładność metody

Zawartość wolframu	Błąd w procentach
do 1 %	± 0,015
powyżej 1 — 2 %	± 0,02
„ 2 — 5 %	± 0,04
„ 5 — 10 %	± 0,09
„ 10 — 20 %	± 0,12

Wzorcowanie fotometru

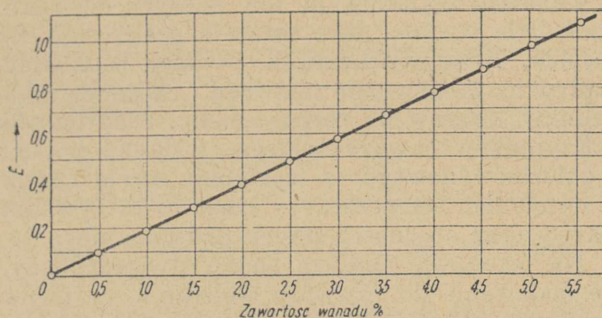
Do wzorcowania stosować syntetyczne roztwory wzorcowe. Wzorcowanie przeprowadzić następująco:

Do dziesięciu kolb miarowych każda o pojemności 100 ml, zawierających po 40 ml mieszaniny kwasów siarkowego i fosforowego do-

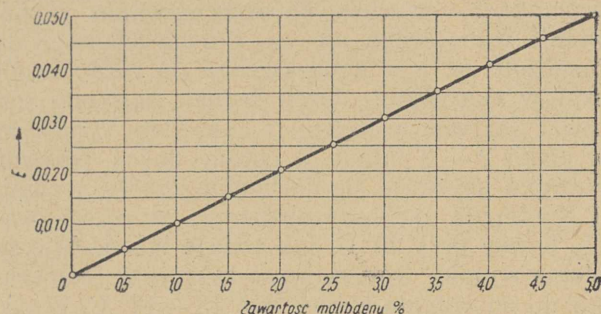


Rys. 1. Wykres wzorcowej krzywej na wolfram w stali (dla kiuwety 2 cm i odważki 1 g)

¹ Roztwór zabarwiony należy ustawicznie mieszać podczas dodawania odczynników.



Rys. 2. Wykres poprawek na wanad (dla kiuwety 2 cm i odważki 1 g)



Rys. 3. Wykres poprawek na molibden (dla kiuwety 2 cm i odważki 1 g)

dawać kolejno, odmierzając biuretą, roztwór wolframianu w ilościach po 1, 2, 3... 10 ml. Roztwory ogrzewać do pojawienia się dymów SO₃ i postępować dalej jak podano wyżej w p. 3 do pomiaru ekstynkcji włącznie.

Posługując się otrzymanymi wartościami ekstynkcji i odpowiadającymi im zawartościami wolframu wyrażonymi w procentach (dla kiuwet dwucentymetrowych i przy założeniu, że wartości te odpowiadają odważce 1 g) wykreślić krzywą wzorcową albo też zestawić tablicę wzorcową dla zakresu 0 — 1 % wolframu.

Przebieg krzywej wzorcowej przy wyższych zakresach jest identyczny. Celem wykonania wykresów dla poprawek na wanad i molibden użyć odpowiednie porcje po: 2,5, 5,0, 7,5... itd. ml roztworu wanadu lub molibdenu, dodać do nich po 40 ml mieszaniny kwasów, odparować do pojawienia się dymów SO₃ i postępować dalej jak wyżej przy wzorcowaniu na wolfram, aż do wykreślenia krzywej lub zestawienia tablicy wzorcowej. Dla przykładu podajemy wykonane przez nas:

- wykres krzywej wzorcowej na wolfram w stali (rys. 1)
- wykres poprawek na wanad (rys. 2),
- wykres poprawek na molibden (rys. 3).

Wyniki oznaczeń

Tablica I zawiera zestawienie wyników analiz kilku próbek stali analizowanych i stali wzorcowych. Próbkę te analizowaliśmy metodą wyżej opisaną. Dla porównania podajemy przy próbkach stali analizowanych wyniki uzyskane innymi metodami.

Zestawienie wyników analiz na wolfram w stali

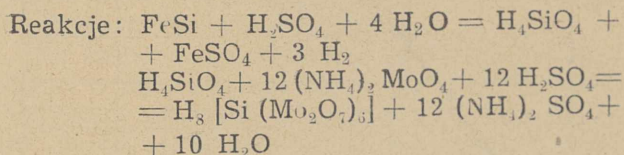
Materiał analizowany	Zakres zawartości wolframu w %	Odważka w gramach	Część odebrana w gramach	Kiuweta w cm	Odczytane ekstynkcje	Zawartość wanadu w %	Poprawka na wanad	Zawartość molibdenu w %	Poprawka na molibden	Suma poprawek p	Suma poprawek odniesiona do warunków wzorcowania	Poprawiona ekstynkcja	Znaleziony % wolframu	Faktyczna zawartość wolframu w %	Znaleziono metodą cynhoniową	Znaleziono metodą angielską z rodaminą B
Wzorzec niemiecki nr 1	0 — 1	1	—	2	1,36	—	—	—	—	—	—	1,3600	1,02	1,02	—	—
Wzorzec niemiecki nr 2	10 — 20	0,2	0,05	2	0,80	3,90	0,7410	0,96	0,0100	0,7510	0,0376	0,7624	11,44	11,48	—	—
Wzorzec niemiecki nr 3	10 — 20	0,2	0,05	2	0,84	2,10	0,3990	0,91	0,0090	0,4080	0,0204	0,8196	12,29	12,30	—	—
Wzorzec krajowy nr 1	10 — 20	0,2	0,05	2	1,37	1,19	0,2261	0,57	0,0057	0,2318	0,0116	1,3584	20,38	20,35	—	—
Wzorzec krajowy nr 6	0 — 1	—	—	2	0,84	2,15	0,4085	2,23	0,0223	0,4308	0,02154	0,6242	0,94	0,95	—	—
Wzorzec krajowy nr 12	1 — 2	0,5	—	2	1,37	—	—	—	—	—	—	1,3700	2,06	2,07	—	—
Wzorzec krajowy nr 15	2 — 3	0,25	—	2	0,90	2,05	0,3895	2,26	0,0226	0,4121	0,1030	0,7970	2,39	2,41	—	—
Wzorzec krajowy nr 16	10 — 20	0,2	0,05	2	1,31	1,44	0,2736	0,86	0,0086	0,2822	0,0141	1,2959	19,44	19,44	—	—
Stal SW9	5 — 10	0,2	—	1	1,19	1,99	0,3781	—	—	0,3781	0,0378	1,1522	8,64	8,66	8,68	8,64
Stal NKV4	3 — 5	0,2	—	2	1,34	0,24	0,0456	—	—	0,0456	0,0092	1,3308	4,99	5,00	5,03	4,98

Oznaczanie krzemu

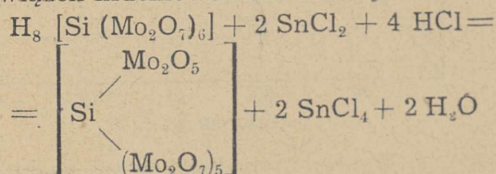
Warunki tej metody ustaliliśmy na podstawie prac Haywooda i Wooda [12], Fogelzona i Kazaczkowej [13], Czuberkowej [14] oraz Malcewa i Sycza [15]. Wyżej wymienieni ograniczają się jednak w swoich pracach do opisu oznaczania krzemu w stali węglowej lub niskostopowej. Nasze próby objęły także stale średnio i wysokostopowe. Do pomiarów stosowaliśmy fotometr Pulfricha.

1. Zasada oznaczania

Podstawą metody jest reakcja tworzenia złożonego związku krzemowomolibdenowego. Do fotometrycznego oznaczania krzemu wykorzystuje się niebieską barwę zredukowanego chlorkiem cynawym molibdenu wchodzącego w skład związku złożonego (błękit molibdenowy).



złożony związek krzemowomolibdenowy



błękit molibdenowy.

2. Potrzebne odczynniki

Kwas siarkowy (1:9) — 500 ml wody zmieszać z 100 ml H_2SO_4 (1,84). Roztwór ochłodzić, rozcieńczyć wodą do objętości 1 litra i starannie skłócić.

Kwas siarkowy 0,5n — do 500 ml wody w kolbie miarowej o pojemności 1 litra wlać 24,52 g H_2SO_4 (1,84). Roztwór ochłodzić, rozcieńczyć wodą do kreski i starannie skłócić.

Kwas siarkowy 8n — do 500 ml wody w kolbie miarowej o pojemności 1 litra wlać 392,32 g H_2SO_4 (1,84). Roztwór ochłodzić, rozcieńczyć wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Mieszanina kwasów do rozpuszczania — do 100 ml HCl (1,19) dodać 50 ml HNO_3 (1,4) oraz 600 ml wody. Całość należy starannie wymieszać.

Roztwór wody utlenionej — zmieszać 100 ml 30% H_2O_2 i 100 ml wody.

Roztwór nadmanganianu potasu — 20 g KMnO_4 rozpuścić w 500 ml wody. Roztwór przesączyć.

Roztwór chloroku cynawego — 100 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 100 ml HCl (1,19) i rozcieńczyć wodą do objętości 1 litra. Do 60 ml powyższego roztworu dodać 25 ml H_2SO_4 (1,84) i po ochłodzeniu dopełnić wodą do objętości 1 litra. Roztwory przechowywać w atmosferze CO_2 . W normalnych warunkach pracy sporządzać świeży roztwór co trzeci dzień.

Roztwór molibdenianu amonu — 50 g molibdenianu amonu rozpuścić w wodzie z dodatkiem 10 ml NH_4OH (0,91), rozcieńczyć wodą do ob-

jętości 1 litra i przesączyć. Molibdenian musi być świeżo przekryształizowany.

Wzorcowy roztwór krzemu — 0,2140 g SiO_2 (ch.cz.) stopić w tyglu platynowym z 6 g Na_2CO_3 (ch.cz.). Tygiel ochłodzić i stop wylugować gorącą wodą. Roztwór przelać do kolby miarowej o pojemności 1 litra, dopełnić wodą do kreski i silnie skłócić. 1 ml roztworu zawiera 0,0001 g Si.

Żelazo zredukowane — Fe wolne od krzemu.

3. Wykonanie oznaczenia

Odważyć 0,2 g próbki. Odważkę umieścić w kolbie miarowej o pojemności 200 ml i rozpuszczać przy temperaturze nie wyższej od 95°C dodając przy analizie:

stali węglowej, niskostopowej oraz chromowej o wyższej zawartości węgla — 2 ml H_2O_2 (15%), a następnie 20 ml H_2SO_4 (1:9),

stali wysokochromowej o niskiej zawartości węgla, wolframowej, wolframowonanadowej i wolframomolibdenowej — 20 ml kwasu siarkowego (1:9),

stali chromownikowej (10 — 30% Cr i 5 — 25% Ni) — 20 ml mieszaniny kwasów solnego i azotowego.

Po rozpuszczeniu dodać do roztworu 5 ml nadmanganianu potasu i ogrzewać w ciągu 5 minut. Nadmiar KMnO_4 i osad $\text{MnO}(\text{OH})_2$ zredukować na gorąco roztworem wody utlenionej dodając go kroplami.

Po oziębieniu zawartość kolby rozcieńczyć wodą do kreski i silnie skłócić. Równocześnie z próbką analizowaną odważyć 0,2 g żelaza zredukowanego rozpuszczając go i postępując dalej jak podano wyżej.

Odmierzyć pipetą 10 ml (dla materiałów o zawartości krzemu ponad 2,5% odmierzyć 5 ml) roztworu analizowanego do jednej kolby miarowej o pojemności 100 ml oraz 10 ml roztworu żelaza zredukowanego do drugiej.

Pierwszy z tych roztworów jest „roztworem analizowanym“, a drugi „roztworem porównawczym“. Do każdego z nich dodać po 30 ml wody, 5 ml 0,5n kwasu siarkowego oraz 5 ml roztworu molibdenianu amonu. Zawartość kolb silnie skłócić i odstawić roztwory na przeciąg 5 minut.

Po upływie tego czasu dodać po 20 ml 8n kwasu siarkowego celem rozłożenia kompleksu fosforowomolibdenowego i całość bardzo starannie skłócić.

Następnie zredukować związek złożony krzemomolibdenowy do błękitu molibdenowego za pomocą 10 ml roztworu chlorku cynawego. Zawartość kolb rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski i natychmiast silnie skłócić.

Po 5 minutach od chwili dodania roztworu chlorku cynawego napełnić jedną kiuwetę „roztworem porównawczym“, a drugą „roztworem analizowanym“.

Stosować kiuwety pięciocentymetrowe dla zakresu 0 — 0,5% Si

Stosować kiuwety dwucentymetrowe dla zakresu 0,5 — 1,25% Si.

Stosować kiuwety jednocentymetrowe dla zakresu 1,25 — 2,5% Si.

Stosować kiuwety jednocentymetrowe dla zakresu 2,5 — 5,0% Si.

Pomiar ekstynkcyjny wykonać fotometrem Pulfricha, używając jako źródła światła żarówki wolframowej „Nitra“ oraz filtru świetlnego Hg 708.

Do obliczenia wyników stosować krzywą wzorcową lub tablicę wzorcową.

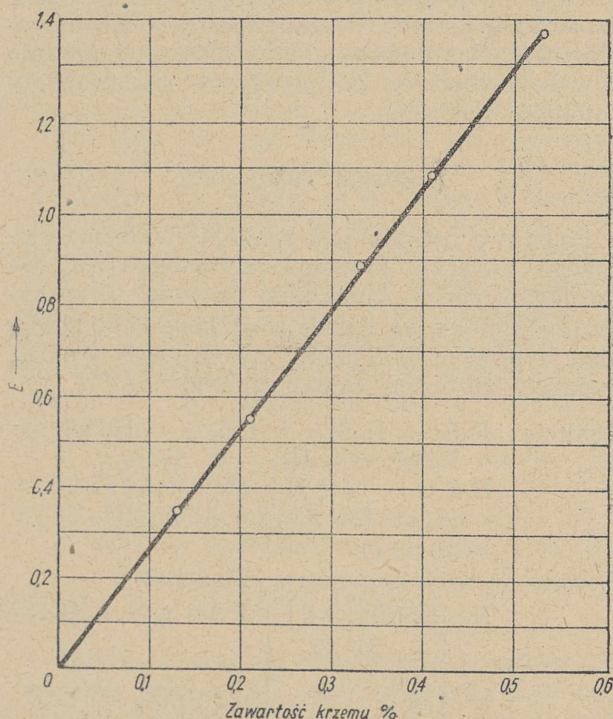
Intensywność zabarwienia utrzymuje się w ciągu około 1 godziny. W tym czasie należy bezwzględnie wykonać pomiar. Inne pierwiastki obecne w próbce nie wpływają na wynik analizy. Czas trwania analizy dla pojedynczej próbki wynosi do 25 minut, a dla analizy w serii 6 minut.

4. Dokładność metody

Zawartość krzemu	Błąd w procentach
do 0,5%	$\pm 0,015$
powyżej 0,5 — 1,25%	$\pm 0,02$
powyżej 1,25 — 5,00%	$\pm 0,03$

Wzorcowanie fotometru

Rozpuścić po 0,2 g żelaza zredukowanego w 20 ml kwasu siarkowego (1:9) z dodatkiem 2 ml 30% wody utlenionej lub w 20 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania w dziesięciu kolbach miarowych każda o pojemności 200 ml. Rozpuszczanie przeprowadzić przy temperaturze nie wyższej jak 95°C . Roztwór utlenić doda-



Rys. 4. Wykres wzorcowej krzywej na krzem w stali (dla kiuwety 2 cm i odważki 0,2 g)

Tablica II

Zestawienie wyników na krzem w stali

Materiał analizowany	Zakres zawartości krzemu w %	Odważka w gramach	Część odebrana w gramach	Kiuweta w cm	Odczytana ekstynkcja	Znaleziono krzemu w %	Faktyczna zawartość krzemu w %
Wzorec niemiecki	0 — 0,5	0,2	0,01	5	0,34	0,13	0,13
„ nr 1	0 — 0,5	0,2	0,01	5	0,54	0,21	0,21
„ krajowy nr 2	0 — 0,5	0,2	0,01	5	0,87	0,33	0,34
„ „ „ 3	0 — 0,5	0,2	0,01	5	1,06	0,41	0,42
„ „ „ 4	0 — 0,5	0,2	0,01	5	1,36	0,53	0,53
„ „ „ 5	0 — 1,25	0,2	0,01	2	0,60	0,58	0,59
„ „ „ 6	0 — 1,25	0,2	0,01	2	0,78	0,77	0,76
„ „ „ 7	0 — 1,25	0,2	0,01	2	0,91	0,88	0,89
„ „ „ 8	0 — 1,25	0,2	0,01	2	1,03	1,01	1,01
„ „ „ 9	0 — 1,25	0,2	0,01	2	1,07	1,05	1,05
„ „ „ 10	0 — 1,25	0,2	0,01	2	1,12	1,11	1,10
„ „ „ 11	0 — 1,25	0,2	0,01	2	1,21	1,19	1,19
„ „ „ 12	0 — 2,50	0,2	0,01	1	0,77	1,50	1,51
„ niemiecki	0 — 2,50	0,2	0,01	1	0,815	1,60	1,60
„ krajowy nr 13	0 — 2,50	0,2	0,01	1	0,83	1,61	1,63
„ „ „ 14	0 — 2,50	0,2	0,01	1	0,88	1,73	1,72
„ „ „ 15	0 — 2,50	0,2	0,01	1	1,31	2,57	2,55
„ „ „ 15	0 — 5,00	0,2	0,005	1	0,65	2,55	2,55

jąc po 5 ml roztworu nadmanganianu potasu i ogrzewać dalej w ciągu 5 minut. Nadmiar $KMnO_4$ i osad $MnO(OH)_2$ zredukować na gorąco roztworem wody utlenionej dodając go kroplami.

Po ochłodzeniu roztworu dodać do każdej kolby kolejno po 1,2,3... 10 ml wzorcowego roztworu krzemu, rozcieńczyć wodą do kreski, energicznie skłócić i postępować dalej z każdym z tych roztworów jak w p. 3, stosując do pomiaru ekstynkcji kiuwety pięciocentymetrowe.

Posługując się otrzymanymi wartościami ekstynkcji i odpowiadającymi im zawartościami krzemu wyrażonymi w procentach (przy założeniu, że wartości te odpowiadają odważce 0,2 g) wykreślić krzywą wzorcową dla zakresu 0 — 0,5 % Si. Przebieg krzywej wzorcowej przy wyższych zakresach jest identyczny.

Dla przykładu podajemy wykonany przez nas wykres wzorcowej krzywej dla krzemu w stali (rys. 4).

Wyniki oznaczeń

W tablicy II podano zestawienie wyników analiz kilku próbek stali wzorcowych analizowanych wyżej opisaną metodą.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że stosując w laboratorium hutniczym metody fotometryczne nie tylko pracujemy dokładnie, szybko i tanio, ale odczuwamy mniej dotkliwie brak

fachowców, gdyż do wykonywania analiz fotometrycznych nie są wymagane siły o wysokich kwalifikacjach.

Literatura

1. F. Feigel, P. Krumholz. *Angewandte Chemie* 1932, 45, str. 647—5.
2. F. A. Feryanczyk. *Zawodskaja Laboratoria* 1934 3, str. 301—03.
3. N. S. Połujektow. *Zawodskaja Laboratoria* 1941, 10, str. 92—93.
4. A. K. Popow, H. W. Dorokhowa. *Zawodskaja Laboratoria* 1940, 9, str. 315—17.
5. A. S. Szakow. *Zawodskaja Laboratoria* 1941, 10, str. 470—73.
6. J. A. Czernichow, M. P. Karajewskaja. *Zeitschrift für Analytische Chemie* 1934, 98, str. 97.
7. A. T. Wozniesijskij. *Zawodskaja Laboratoria* 1940, 1, str. 25—8.
8. A. G. Bogdanczenko, A. D. Sapir. *Zawodskaja Laboratoria* 1949, 1, str. 11—15.
9. C. H. Gentry, L. E. Sherrington. *Analyst* 1948, 73, str. 57—67.
10. W. Westwood, A. Mayer. *Analyst* 1947, 72, str. 464.
11. A. A. R. Wood. *Metallurgia* 1949, 39, 233, str. 266—68.
12. F. W. Haywood, A. A. R. Wood. *Metallurgical Analysis by means of the Spekker Photo-Electric Absorptiometer* 1944, str. 65—68.
13. E. U. Fogelson, F. C. Kazackowa. *Zawodskaja Laboratoria* 1947, 5, str. 567.
14. E. E. Czeburkowa. *Zawodskaja Laboratoria* 1948, 10, str. 1260.
15. B. F. Malcew, B. A. Sycz. *Zawodskaja Laboratoria* 1948, 7, str. 869.

Inż. WOJCIECH KLIMECKI

K. D 669. 14. 018:544. 62:545. 82

Staloskopia

Części składowe staloskopu i zasada jego działania. — Wzbudzanie widm. — Wizualna ocena składu chemicznego. — Staloscypy radzieckie, angielskie i prototyp krajowy. — Porównanie półilościowych określeń staloskopowych i oznaczeń chemicznych. — Doświadczenia własne przy masowej kontroli staloskopowej w ruchu fabrycznym.

Staloskopia nie jest metodą nową. Jej możliwości są w większości przypadków zbadane a staloskop jest przyrządem od szeregu już lat powszechnie stosowanym w zagranicznych zakładach przemysłowych. W naszym przemyśle staloskop może oddać duże usługi i dlatego należy na niego zwrócić uwagę.

Zasada działania staloskopu

Staloskop w zasadzie nie różni się niczym od normalnego spektroskopu. Światło pochodzące z obserwowanego źródła, które stanowi płomień gazowy, łuk elektryczny, iskra elektryczna czy też rurka Geisslera, dostaje się do wnętrza przyrządu poprzez wąską szczelinę. Szczelinę tę tworzą dwie równoległe umieszczone szczęki metalowe rozsuwane przy pomocy śruby mikrometrycznej. Prześwit pomiędzy szczękami wynosi zazwyczaj około 0,03 mm. Szczelina leży w ognisku kolimatora. Jeżeli obserwowane źródło światła znajdzie się na przedłużeniu osi kolimatora — szczelina, rozbieżna wiązka promieni przepuszczona przez szczelinę wypełnia kolimator, który zamienia ją na wiązkę promieni równoległych. Wiązka ta pada na pryzmat, gdzie zachodzi rozszczepienie promieniowania na poszczególne składowe monochromatyczne. W ten sposób powstaje widmo, będące promieniowaniem rozdzielonym w przestrzeni w zależności od długości fal promieniowań składowych. Rozszczepione promieniowanie opuszcza pryzmat w postaci wiązki rozbieżnej, którą obserwuje się przez teleskop. W polu widzenia staloskopu występuje szereg linii spektralnych, stanowiących wielokrotnie odwzorowany obraz prześwitu pomiędzy szczękami. Linií tych jest tyle ile składowych monochromatycznych posiada promieniowanie wypełniające szczelinę. W zależności od różnic w długościach fal linie są od siebie mniej lub więcej oddalone. To zjawisko jest podstawą jakościowej analizy staloskopowej.

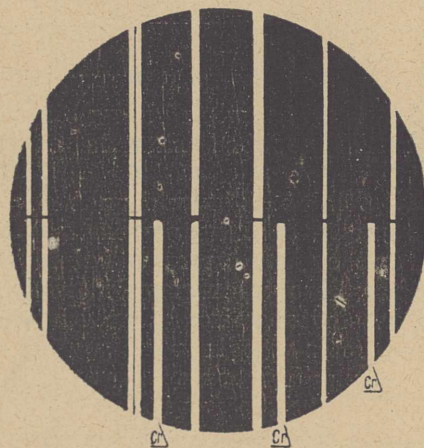
Analiza staloskopowa

Podstawą staloskopowych badań składu chemicznego jest fakt, że wprowadzone w dowolny sposób do źródła świecenia metale powodują zjawianie się nowych linii spektralnych. Położenie ich jest charakterystyczne i odmienne dla każdego pierwiastka, tak że występowanie linii

spektralnych w widmie jest niezbitym dowodem obecności danego pierwiastka w obserwowanym źródle świecenia (rys. 1).

Spektroskopowe wykrywanie potasowców i wapniowców przez wprowadzanie próbki do promienia gazowego jest metodą ogólnie znaną i stosowaną we wszystkich laboratoriach chemicznych. Dla pobudzenia do świecenia atomów innych pierwiastków konieczne są wyższe temperatury łuku elektrycznego i iskry elektrycznej. Łuk elektryczny prądu zmiennego lub stałego jest niemal wyłącznie stosowanym w staloskopii źródłem wzbudzania widm i pozwala na wykrywanie wszystkich metali. Krzem wymaga wzbudzenia w iskrze skondensowanej.

W zastosowaniach metalurgicznych elektryczne sposoby wzbudzania widm wykazują bardzo cenną zaletę: rolę jednej z elektrod spełnia próbka albo też cały przedmiot badania, którym może być zarówno drobny wyrób metalowy jak i wielotonowy wlewek. Drugą elektrodę, tzw. pomocniczą stanowi zazwyczaj pręt z materiału czystego np. węgla, miedzi czy też żelaza „Armco“. Właściwy dobór elektrody pomocniczej jest konieczny, gdyż jej widmo występuje łącznie z widmem przedmiotu badanego. Elektroda ta może więc zawierać w dowolnej ilości składnik podstawowy badanych próbek — a więc przy stalach może to być np. żelazo „Armco“ lecz nie mogą w niej występować pierwiastki analizowane jak np. dodatki stopowe.



Rys. 1. Wykrywanie chromu staloskopem. Wycinek widma w zakresie fioletowym — część górna: widmo czystego żelaza, część dolna: widmo stali chromowej.

Obserwacja wizualna poza identyfikacją linii spektralnych pozwala również na ocenianie ich intensywności. Intensywność linii spektralnych jest dla danych warunków obserwacji pewną miarą koncentracji pierwiastka w źródle świecenia. Pobudzając do świecenia różne próbki o podobnym charakterze lecz odmiennym składzie chemicznym można oceniać różnice w zawartości szeregu pierwiastków obserwując intensywności jednej czy dwóch charakterystycznych linii. W praktyce obserwuje się zazwyczaj dwie sąsiadujące z sobą linie spektralne, linię porównawczą należącą do pierwiastka podstawowego próbki (w stalach — Fe) oraz linię analityczną pierwiastka oznaczanego. Z ich wzajemnego stosunku intensywności i w oparciu o porównawcze obserwacje kilku analizowanych chemicznie próbek wzorcowych określa się ilościowo zawartość danego składnika.

Przyrządy

Staloscopia doszła do wyjątkowego rozkwitu w Związku Radzieckim, gdzie zastosowano ją w wielu zakładach przemysłowych. Rozwój ten był możliwy dzięki pracom uczonych radzieckich nad konstrukcją odpowiednich przyrządów, z których staloskop przenośny typu SŁP-1 stanowi jedyne w swoim rodzaju osiągnięcie na skalę światową [1].

Staloskop SŁ-3 należy do starszych typów laboratoryjnych. Układ rozszczepiający światło składa się z trzech pryzmatów równobocznych, nieruchomych. Okular jest przesuwany wzdłuż pewnej krzywej, tak że przez zmianę jego położenia zjawiają się w polu widzenia dowolne wycinki widma. Radziecki przyrząd należy postawić na równi ze staloskopem angielskim Hilgera D-103 [2]. Ten ostatni posiada dwa pryzmaty równoboczne oraz analogiczny przesuwany okular. Żaden z nich nie jest wyposażony w statywy czy uchwyty elektrod, tak że staloskopy SŁ-3 i D-103 należy zaliczyć do klasy przyrządów typowo laboratoryjnych.

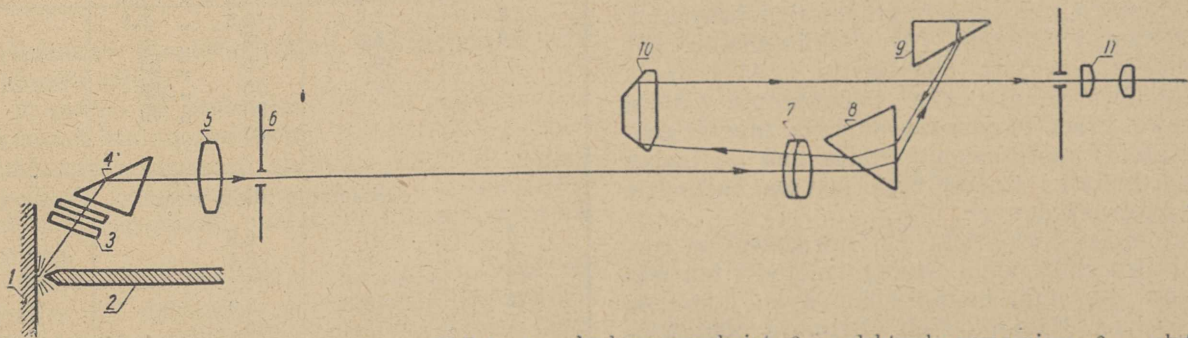
Znaczne ulepszenie stanowi radziecki model SŁ-9 posiadający jeden pryzmat równoboczny oraz jeden 30-stopniowy. Jest to już typ przyrządu autokolimacyjny, w którym zmianę obserwowanego zakresu widma uzyskuje się przez odpowiedni obrót pryzmatów przy nieruchomo zamocowanym okularze. Pod tym względem SŁ-9

przypomina optykę dużych spektrografów typu Littrow, w rodzaju radzieckiego KS-55 czy Hilgera E-478 i E-492. SŁ-9 posiada stolik do zamocowywania badanych przedmiotów o dość dowolnej wielkości oraz uchwyty dla elektrody pomocniczej normalnej lub krawężkowej.

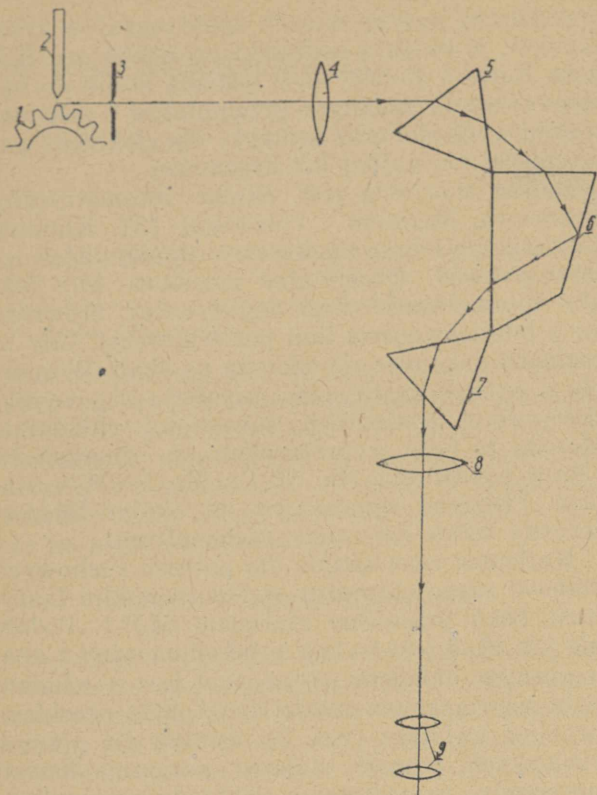
Dalszą nowością jest okular fotometryczny Iwancowa, Malinina i Polakowej [3]. Klinowy filtr pokrywa linię analityczną zmniejszając jej intensywność. Obserwator przesuwając klin tak, aby intensywność linii analitycznej zrównała się z intensywnością linii porównawczej. Gdy to zachodzi dokonuje się odczytu na skali. W oparciu o wykres analityczny uzyskuje się wyniki ilościowe w procentach zawartości składnika. Metoda ta była wypróbowana dla oznaczeń Ni i Sn w miedzi oraz Mn, Ni, Cr, Mo, V i W w stalach. Przyrząd wyposażony w okular fotometryczny bywa nazywany stalometrem.

Najlepsze rozwiązanie dla potrzeb ruchomych stanowi zaprojektowany w Moskiewskim Instytucie Stali przenośny staloskop SŁP-1. Podobnie jak SŁ-9 jest to typ autokolimacyjny z analogicznym układem pryzmatów lecz z odmiennym rozwiązaniem całości drogi, jaką przebiega promień świetlny (rys. 2). Istotną dla potrzeb ruchomych nowością stanowi poręczny kształt przyrządu, zamocowanie elektrody pomocniczej oraz krótkie ostrze na końcu korpusu staloskopu. Ostrze to przyłożone do powierzchni przedmiotu badanego doprowadza doń prąd elektryczny z osobnego generatora łuku i iskry a zarazem ustala odległość pomiędzy elektrodą pomocniczą a powierzchnią analizowanego metalu.

W Głównym Instytucie Metalurgii w Gliwicach został zbudowany przez inż. Karlińskiego prototyp staloskopu działającego na nieco innej zasadzie, mianowicie stałego kąta odchylenia. Przyrząd wyposażony jest w trzy pryzmaty, z których pierwszy i trzeci są równoboczne, drugi zaś jest pryzmatem Abbego (rys. 3). Zmianę zakresu obserwowanego widma uzyskuje się przez sprzężony obrót pryzmatów, podczas gdy kąt pomiędzy osią optyczną kolimatora a osią okularu jest niezmienny i wynosi 90° . Układ pryzmatów jest podobny jak w radzieckim spektrografie szklanym ISP-51. Staloskop ten został całkowicie wykonany w Instytucie, łącznie z najbardziej precyzyjną częścią mechaniczną jaką stanowi rozsowna szczelina. Pryzmatów dostarczył polski przemysł optyczny.



Rys. 2. Optyka staloskopu przenośnego SŁP-1: 1 — badany przedmiot, 2 — elektroda pomocnicza, 3 — płytki ochronne, 4 — pryzmat 30-stopniowy, 5 — soczewka zbierająca, 6 — szczelina, 7 — obiektyw, 8 — pryzmat równoboczny, 9 — pryzmat 30-stopniowy, 10 — pryzmat zwrotny, 11 — okular



Rys. 3. Optyka staloskopu inż. Karlińskiego; 1 — badany przedmiot, 2 — elektroda pomocnicza, 3 — szczelina, 4 — kolimator, 5 i 7 — pryzmaty równoboczne, 6 — pryzmat Abbego, 8 — soczewka, 9 — okular

Metalurgiczne zastosowanie staloskopu

W praktyce przemysłowej badania spektroskopowe znalazły zastosowanie głównie do wykrywania i określania zawartości składników stopowych stali. Stąd też wywodzi się nazwa staloskopii i staloskopu (ros. стилоскоп, ang. — steloscope).

Podobnie jak w przypadku produkcji staloskopów, Związek Radziecki przoduje również pod względem wszechstronności przemysłowych ich zastosowań i ilości opracowanych w tym celu metod.

W Wielkiej Brytanii o staloskopowym wykrywaniu Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, V i W donosi jedynie James [4]. Twyman [2] uzupełnia tę listę pierwiastków dodając Co, Nb, Sn i Cd.

W Szwecji staloskopem pracowali Kjerrmann, Phragmén i Rinman [5]. Schliessmann [6] wszystkie powyższe pierwiastki i Al oznacza półilościowo przytaczając odpowiednie tablice liczbowe. Prace te odnoszą się wyłącznie do analiz stali. O zastosowaniu staloskopu do badań innych metali i stopów brak jest na Zachodzie jakichkolwiek danych.

Natomiast Swienticki [1] opracował w formie podręcznika zbiór szeregu metod i ich wariantów dla stali, metali kolorowych i stopów specjalnych. Badania stali obejmują półilościowe oznaczenia wszystkich pierwiastków poda-

wanych przez autorów zachodnio-europejskich jak również cyrkonu i krzemu. Dalsze przepisy analityczne odnoszą się do oznaczeń Zn, Ni, Mn, Fe, Pb, Sn, Al, Be i Si w stopach miedzi, Mg, Cu, Mn, Fe i Si w stopach glinu. Podano również sposób systematycznego sortowania złomu stopów glinu i magnezu, określania zawartości Cu, Pb i Al w stopach cynku, sortowania stopów typu Al-Ni-Fe oraz niektórych stopów niklu, stopów typu permalloy, pobeditów i stelitów. Interesujące są próby oznaczania zawartości siarki w roztworach i w węglu kamiennym. Oznaczano również zawartość węgla w stali i w żelazie w zakresie zawartości od 0,3 do 4,5 0/0.

Inne źródła radzieckie podają sposób staloskopowego określania grubości powłok cynowych na blachach stalowych. Taganow [7] oznaczał na mosiadcach grubości powłok niklowych w granicach od 3 do 12 mikronów i chromowych w granicach od 5 do 40 mikronów.

W tablicach I, II i III zestawiono możliwości analityczne podawane przez różne źródła dla

• Tablica I

Staloskopowa analiza stali
(zakresy zawartości możliwe do rozróżnienia)

F. Twyman	O. Schliessmann	N. S. Swienticki	Główny Instytut Metalurgii
Oznaczenie krzemu w %			
nie wykrywa	wykrywa jedynie jakościowo	0,1 — 0,15 lub 0,7 0,3 „ 1 0,6 „ 2 0,8 — 1,2 „ 3 1,0 — 1,5 „ 4 1,8 — 2,0 „ 5	2,5 3 (3,5) 4 >4
Oznaczenie manganu w %			
przybliżone oznaczenia ilościowe	0,1 0,2 0,5	<0,15 0,2 — 0,5 0,5 — 0,7	
poniżej 0,7, oraz 0,4 i 1,4	1,0 2,0 5,0 10 20	1 i więcej około 3 7 14	
Oznaczenie chromu w %			
0,4 0,8 1,2 1,6 2,2 3,0	0,1 0,2 0,5 1,0 2,0 5,0 10 20	0,05 lub 0,3 0,10 „ 0,7 0,20 „ 1,0 1,0 „ 1,5 2,5 „ 2,5 5 „ 5 10 „ 10 15 „ 20 20 „ 30 30	
Oznaczenie niklu w %			
3 8 12 22	1 2 5 — 10 20	0,2 0,5 1,5 3,0 10 15 — 20	

Tablica II
Staloskopowa analiza stopów miedzi
(zakresy zawartości możliwe do rozróżnienia)

Zn %	Pb %	Sn %
0,005	0,05	0,1
0,1	0,2	0,2
0,5	0,5	0,6
1,0	1	1
1,5	2	1,5
5	4	2
10	6	3
12	8	6
15	30	8
20		10
30 — 40		15
		20

Tablica III
Staloskopowa analiza stopów glinu
(zakresy zawartości możliwe do rozróżnienia)

Mg %	Cu %	Si %
0,01	0,05	0,15 — 0,20
0,05	0,1	0,2 — 0,3
0,08	0,2	0,4 — 0,5
0,1	0,5	0,7
0,2	1,0	1,0
0,5	1,5	1,3
1,0	2,5	1,7
2,0	3,5	2 — 2,5
	5	4 — 4,5
	10	6 — 7
	>15	8 — 10
		15
		20

Tablica IV
Porównanie wyników oznaczeń staloskopowych
z chemicznymi

Pojedyncze określenia staloskopowe % Si	Oznaczenia chemiczne % Si
—3	2,86
>3	3,10
>3	4,18
—3,5	4,00
—3,5	3,90
—2,5	2,40
—4	4,65
>4	4,65
>4	4,61
—3,5	3,06
—3	3,20

składników stopowych stali, dla stopów miedzi i stopów glinu.

W tablicy IV zestawiono wyniki pojedynczych określeń staloskopowych i wykonanych później dokładnych oznaczeń chemicznych. Jak widać, zgodność pomiędzy określeniami staloskopowymi a oznaczeniami chemicznymi jest systematyczna.

Przytoczone przykłady wskazują na znaczne możliwości staloskopu w przemyśle. Wprawdzie nie daje on wyników ilościowych a jedynie przybliżone, półilościowe, to jednak szybkość i łat-

wość badania jest tu czynnikiem decydującym. Stosując staloskop przenośny w rodzaju SŁP-1 czy nawet model laboratoryjny zamontowany na odpowiednim stoisku fabrycznym, można przeprowadzać oznaczenia wymagające zaledwie kilku lub kilkunastu sekund czasu. Nakład kosztów i czas trwania całego oznaczenia staloskopowego jest mniejszy, a co najwyżej tego samego rzędu co samo pobranie próbki do analizy chemicznej i oznaczenie jej numerem rozpoznawczym.

Doświadczenia własne

Główny Instytut Metalurgii zainstalował na pewien okres czasu wyżej opisany staloskop inż. Karlińskiego w jednym z zakładów produkcyjnych. W magazynie tego zakładu leżała poważna partia gotowych wyrobów, które nie nadawały się do wysyłki, gdyż pochodziły z niewiadomych i pomieszanych wytopów. Było wiadome, że różnice w składzie chemicznym są tak znaczne, że kwalifikują je do odrębnych gatunków stali. Zachodziła więc konieczność wykonania oddzielnych analiz dla każdej sztuki. Metody chemiczne nie wchodziły w rachubę z uwagi na konieczność odcinania próbek, co obniżałoby znacznie wartość wyrobów. Brak było odpowiedniego personelu i pomieszczeń laboratoryjnych koniecznych do przeprowadzenia w krótkim okresie czasu około 7 tysięcy oznaczeń. Zresztą koszty takich oznaczeń byłyby znaczne.

Zalety staloskopu wystąpiły w tym przypadku w całej pełni. Oznaczenia przeprowadzono w sposób całkowicie nieniszczący. Wykonywane one były wyłącznie przez przyuczoną obsługę, przy czym szkolenie trwało zaledwie około dwóch godzin. Poszczególne wyroby udało się rozdzielić na grupy obejmujące po dwie zbliżone do siebie marki stali. Koszt badań był niezwykle niski, gdyż przy racjonalnym rozplanowaniu stoiska, które nie wymagało zresztą żadnych inwestycji, uzyskano bardzo wysoką szybkość oznaczeń.

Już w drugim dniu pracy staloskopu wykonano w ciągu 40 minut 40 oznaczeń czyli zużyto 60 sek na jedno oznaczenie. W trzy dni później wykonano w ciągu 35 minut 120 oznaczeń, co odpowiada 17,5 sek na jedno oznaczenie. Częstość zdarzało się, że poszczególne oznaczenia trwały jedynie po 9 do 10 sekund. Czas ten zależał zresztą wyłącznie od sprawności ludzi, którzy dostarczali na stoisko nowe sztuki i usuwali sztuki przebadane. Największa ilość oznaczeń wykonanych w ciągu godziny wynosiła 330. Normalna szybkość pracy wynosiła około 270 oznaczeń na godzinę.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych w Głównym Instytucie Metalurgii prób wstępnych oraz na podstawie obserwacji poczynionych w czasie wspomnianych wyżej badań masowych stwierdzono dużą przydatność staloskopu jako narzę-

dzia kontroli na terenie zakładów przemysłowych.

Staloskop winny znaleźć jak najszersze zastosowanie w przemyśle hutniczym, metalowym i maszynowym. Na czoło zadań wysuwa się tutaj możliwość segregacji złomu na stalowniach i odlewniach oraz rozdzielanie pomieszanych gatunków stali stopowych w magazynach i oddziałach produkcyjnych. Staloskop stanowi bowiem uzupełnienie i dalszy krok naprzód w stosunku do próby iskrowej.

Zaletami staloskopu są: wysoka szybkość oznaczeń, nieniszczący charakter prób, duża trafność oceny mimo, że jest ona jedynie wizualna, łatwość przeszkolenia obsługi i niskie wymagania odnośnie kwalifikacji obsługi, niski koszt oznaczeń.

Nie bez znaczenia jest fakt, że posiadamy prototyp przyrządu, (zbudowany całkowicie w kraju), który zdał swój egzamin w zastosowaniu praktycznym. Nic nie stoi na przeszkodzie,

aby krajowy przemysł optyczny wykonał serię takich staloskopów przystosowanych do potrzeb ruchowych. Przyrząd ruchowy będzie jeszcze lepiej spełniał zadania w zakładzie przemysłowym, usprawniając kontrolę a więc pośrednio obniżając koszty produkcji.

Literatura

1. N. S. Swientickij. Staloskop i jego primienienija, Moskwa 1948.
2. F. Twyman. Metal Spectroscopy, Londyn 1951.
3. Ł. M. Iwanow, W. I. Malinina i W. W. Polakowa. Zaw. Łaborat. 16, 1950, 453.
4. C. James. J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 82, 1948, 75.
5. H. Kjerrmann, G. Phrabmén i B. Rinman. Jernkontorets Annaler 121, 1937.
6. O. Schliessmann. Archiv für das Eisenhüttenwesen 8, 1934/35, 159.
7. K. I. Taganow. Zaw. Łaborat. 16, 1950, 457.

Mgr KONRAD SCHMIDT

K. D. 669. 1/ 8:545. 2

Zastosowanie polarografii do badań metali

Podstawowe zasady polarografii. — Zastosowanie metody polarograficznej. — Miareczkowanie amperometryczne (polarometryczne). Światowa produkcja polarografów. — Polarografia w Polsce.

I. Podstawowe zasady polarografii

1. *Polarograf.* Twórcą metody polarograficznej jest J. Heyrovsky. W roku 1925 zbudował on wraz ze swym współpracownikiem Shikata, pierwszy „polarograf“.

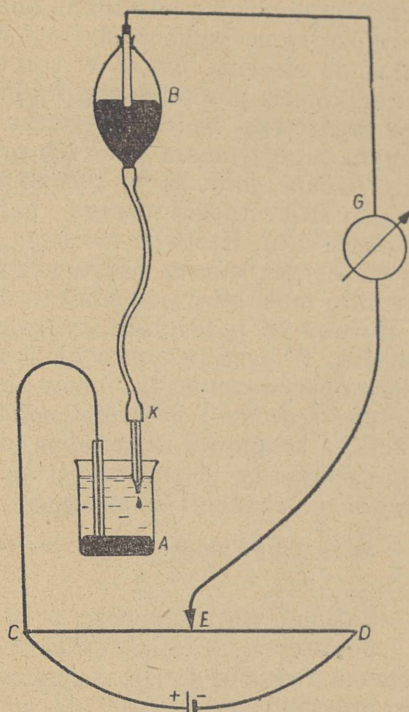
Polarograf jest przyrządem, przy pomocy którego rejestrować można automatycznie przebieg elektrolizy na kropłowej elektrodzie rtęciowej lub innej mikroelektrodzie (np. wirującej mikroelektrodzie platynowej), służącej przeważnie jako katoda. Anoda najczęściej jest rtęciowa. Zamiast anody można stosować odpowiednio połączoną (przy pomocy mostka elektrolitycznego) normalną lub nasyconą elektrodę kalomelową albo inną elektrodę wzorcową.

Schemat urządzenia polarograficznego przedstawia rys. 1. Do końcówek potencjometru *CD* dołączony jest akumulator (3 do 6 V). Jest to źródło prądu stałego. Końcówka potencjometru *C* połączona jest przewodnikiem z rtęcią *A*, znajdującą się na dnie naczynia elektrolitycznego, w którym znajduje się badany roztwór. Do badanej cieczy zanurzona jest rurka kapilarna *K*, z której kropelkami wypływa rtęć. Wypływające z kapilary kropelki rtęci spełniają rolę katody. Kapilara jest połączona węzłem gumowym ze zbiornikiem rtęci *B*. Rtęć w naczyniu *B* połączona jest poprzez galwanometr *G* z kontaktem ślizgowym potencjometru *E*. Naczynko, w którym odbywa się elektroliza zasilane jest zmienną siłą elektromotoryczną, uwarunkowaną

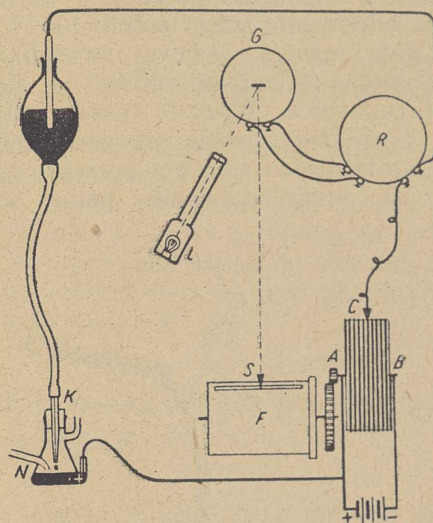
odległością kontaktu ślizgowego *E* od punktu *C*. Przy pomocy tego układu można badać napięcie rozkładowe roztworów elektrolitów. Natężenie prądu w roztworze (rzędu 10^{-9} do 10^{-6} ampera) wskazuje galwanometr. Dobierając odpowiednio opory, połączone z galwanometrem szeregowo i równolegle, można zmieniać czułość galwanometru. Czas tworzenia się kropli regulować można przy pomocy podnoszenia lub obniżania zbiornika *B* z rtęcią (czyli zmiany odległości między wylotem kapilary a powierzchnią rtęci w naczyniu *B*).

W polarografach używanych powszechnie, zastosowane są powyższe zasady. Ze względów praktycznych dodano do polarografów cały szereg urządzeń umożliwiających zautomatyzowanie pomiarów oraz wykonywanie pomiarów ubocznych (oznaczanie potencjału anody, napięcia na końcówkach potencjometru, tłumienie oscylacji galwanometru, zmiana czułości galwanometru i inne).

Schemat urządzenia polarograficznego w polarografach Heyrovsky'ego ilustruje rys. 2. Zastosowano tu galwanometr zwierciadłowy *G* o czułości 10^{-9} ampera, oświetlony lampą ze szczeliną *L*. Obraz szczeliny lampy odbija się w zwierciadelku galwanometru i pada na szczelinę *S* kasety *F*, zawierającej papier światłoczuły. Papier światłoczuły nałożony jest na bęben znajdujący się w kasecie. Oś bębna połączona jest (przy pomocy kół zębatach) z walcem, na który nawinięty jest drut potencjometrycz-



Rys. 1. Schemat urządzenia polarograficznego; A — anoda rtęciowa, K — katoda rtęciowa kropłowa, CD — potencjometr, E — kontakt ślizgowy, G — galwanometr, B — zbiornik z rtęcią (wg J. Heyrovsky'ego).



Rys. 2. Schemat polarografu Heyrovsky'ego; AB — potencjometr, C — kontakt ślizgowy, R — reduktor czułości galwanometru, G — galwanometr zwierciadłowy, L — lampa oświetlająca zwierciadło galwanometru, F — kasecja zawierająca papier światłoczuły, S — szczelina w kasecie, K — katoda rtęciowa kropłowa, N — naczynko elektrolityczne (wg J. Heyrovsky'ego)

ny AB. Na drucie potencjometrycznym znajduje się kontakt ślizgowy C, połączony przez reduktor czułości galwanometru R i galwanometr G ze zbiornikiem rtęci i kapilary zanurzoną w naczynku elektrolitycznym N. Dodatni biegun akumulatorów połączony jest przewodem (przez kontakt rtęciowy i platynowy) z dnem (anodą) naczynka. Na rysunku pokazano na-

czyńko elektrolityczne tak skonstruowane, że można przez badany roztwór przepuszczać pęcherzyki wodoru lub azotu. Układ złożony z walcika, na którym nawinięty jest drut potencjometryczny i bębna, na który nakłada się światłoczuły papier, poruszany jest motorkiem elektrycznym. Do potencjometru doprowadza się siłę elektromotoryczną 3 do 6 woltów czerpaną z akumulatora.

2. *Zalety kropłowej elektrody rtęciowej.* Elektroda kropłowa rtęciowa ma stale odnawiającą się, czystą powierzchnię. Uniemożliwia to gromadzenie się na elektrodzie zanieczyszczeń i produktów redukcji.

Rtęć posiada zdolność tworzenia amalgamatów z wieloma metalami. Powoduje to usunięcie produktów redukcji i uniknięcie wtórnych reakcji w sferze przykatodowej, mogących wywołać zakłócenia przebiegu elektrolizy.

Powierzchnia rtęci jest idealnie gładka. W związku z tym na kropłowej elektrodzie rtęciowej powstaje duże „nad napięcie“ wodoru. Z normalnych roztworów kwasów wydzielają się one dopiero przy 0,9 V (względem normalnej elektrody kalomelowej), a z roztworów alkalicznych i obojętnych dopiero przy potencjale redukcji jonów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

Rtęciowa elektroda kropłowa nie wykazuje pasywności i nie ulega zatruciu.

Ze względu na bardzo małą powierzchnię katody kropłowej (w porównaniu z powierzchnią anody), gęstość prądu na kropli jest duża w stosunku do gęstości prądu na anodzie. W związku z tym wszystkie zmiany, powstające w czasie elektrolizy badanych roztworów, dają się przede wszystkim zauważyć na elektrodzie kropłowej.

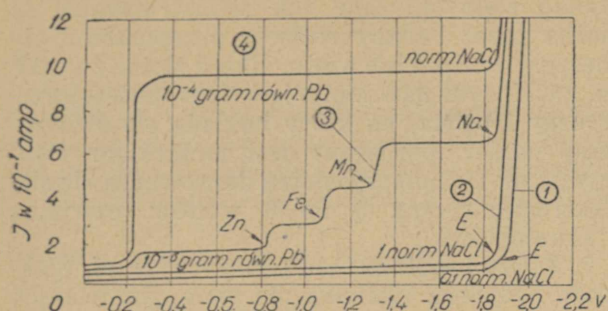
3. *Warunki elektrolizy i dokładność pomiarów.* Do badań polarograficznych używa się roztworów badanych jonów lub związków o stężeniu rzędu od 0,0005 do 0,01 normalnych. Do badań można brać bardzo małe ilości roztworu. Przeważnie bierze się próbki objętości kilku mililitrów, chociaż czasem do wykonania analizy wystarczy 0,01 ml roztworu.

Prądy płynące przez roztwór w czasie elektrolizy są rzędu od 10^{-9} do 10^{-6} ampera. W czasie elektrolizy nie można zauważyć praktycznego zmniejszenia stężenia badanej substancji w roztworze.

Z powyższych danych wynika, że metoda polarograficzna jest metodą mikroanalityczną.

Dokładność badań wymaga bardzo czystych odczynników, stałości temperatury w czasie pomiarów i stałości różnicy poziomów między wylotem kapilary a poziomem rtęci w zbiorniku.

4. *Krzywa polarograficzna.* Jeśli przez roztwór badany, umieszczony w obwodzie polarograficznym, przepuszcza się prąd elektryczny i jednocześnie rejestruje się przy pomocy galwanometru zmiany natężenia prądu, jako funkcję doprowadzonej siły elektromotorycznej, odpowiadającej odcinkowi CD z rys. 1, to po-



Rys. 3. Krzywa polarograficzna; — krzywa 1, elektroliza 0,1 n roztworu NaCl, — krzywa 2, elektroliza 1 n roztworu NaCl, — krzywa 3, elektroliza roztworu zawierającego mieszaninę jonów Pb^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+} , — krzywa 4, elektroliza roztworu zawierającego mieszaninę jonów Pb^{2+} i Na^+ (wg W. Kemuli).

czątkowo, mimo wzrostu siły elektromotorycznej, nie obserwuje się wydatnego zwiększenia natężenia prądu. Przy pewnym potencjale obserwować można wzrost natężenia prądu, rozpoczynający się po osiągnięciu napięcia rozkładowego.

Rozpatrując krzywą 1 na rysunku 3 odpowiadającą elektrolizie 0,1 n NaCl *aq* widzimy, że przy potencjale katody 1,85 V (przy potencjale anody równym zeru względem normalnej elektrody kalomelowej), równym potencjałowi redukcji jonów Na^+ (mierzonemu styczną pod kątem 45° tzn. w ten sposób, że potencjał ten odpowiada punktowi na osi odciętych, wyznaczonemu przez prostopadłą, poprowadzoną z punktu, w którym spotyka się przecięcie fali ze styczną, poprowadzoną pod kątem 45° do osi odciętych), natężenie prądu zaczyna gwałtownie wzrastać. Potencjał wydzielania jonów zależy od stężenia jonów w roztworze. W miarę wzrostu stężenia jonów potencjał wydzielania przesuwa się w kierunku dodatnich potencjałów (patrz krzywa 2 z rys. 3 odpowiadająca 1 n NaCl *aq*).

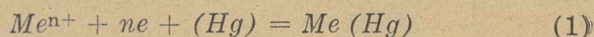
Rozpatrując krzywą 3 z rys. 3 widać, że każdy rodzaj jonów wydziela się oddzielnie, przy charakterystycznym dla siebie potencjale redukcji, tworzą się na wykresie stopnie, które nazywamy falą polarograficzną. Wysokość fali jest proporcjonalna do stężenia danego rodzaju jonów w roztworze. Pierwsza fala krzywej 3 na rys. 3 odpowiada redukcji jonów ołowianych znajdujących się w roztworze w stężeniu 10^{-5} n, a krzywa 4 — redukcji jonów ołowianych w stężeniu 10^{-4} n. W drugim przypadku stężenie jonów ołowianych jest dziesięciokrotnie, większe niż w przypadku pierwszym. W związku z tym fala 4 jest dziesięciokrotnie wyższa od fali ołowiu na krzywej 3. Zarejestrowane wyniki elektrolizy metodą polarograficzną nazywamy polarogramem.

5. Prąd dyfuzyjny. Roztwór podstawowy. Jony lub cząsteczki, redukujące się na kroplowej elektrodzie, dostają się do elektrody dzięki dyfuzji z głębi roztworu. Jest to podstawowe założenie w metodzie polarograficznej. Prąd, pły-

nący w roztworze polarograficznym, nazywa się prądem dyfuzyjnym. Szybkość dyfuzji jest proporcjonalna do stężenia jonów w roztworze.

W celu uniknięcia powstawania prądu spowodowanego wędrowką badanych jonów w polu elektrycznym, a otrzymania tylko ich prądu dyfuzyjnego, badane jony są w roztworze nadmiaru (około stukrotnego) obcego, najczęściej mocnego elektrolitu. Roztwór mocnego elektrolitu nazywa się roztworem podstawowym. Kation elektrolitu musi mieć potencjał wydzielania bardziej ujemny od potencjału wydzielania jonów badanych. W przeciwnym wypadku niemożliwe byłoby obserwowanie fal jonów badanych.

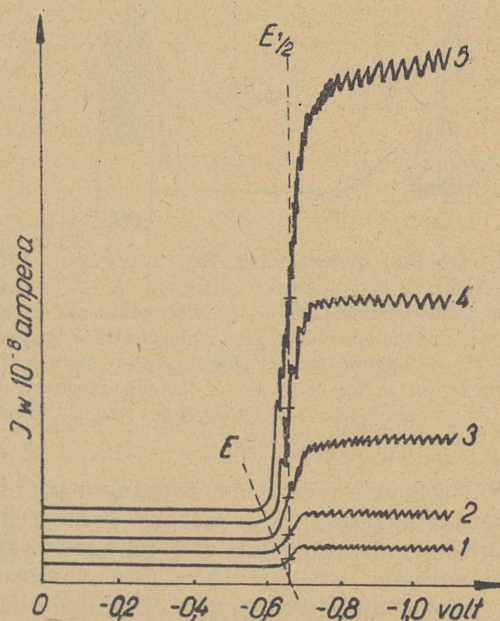
6. Potencjał redukcji i potencjał półfali. Proces redukcji na kroplowej elektrodzie przebiega według następującego schematu (tylko dla jonów dających po redukcji amalgamaty):



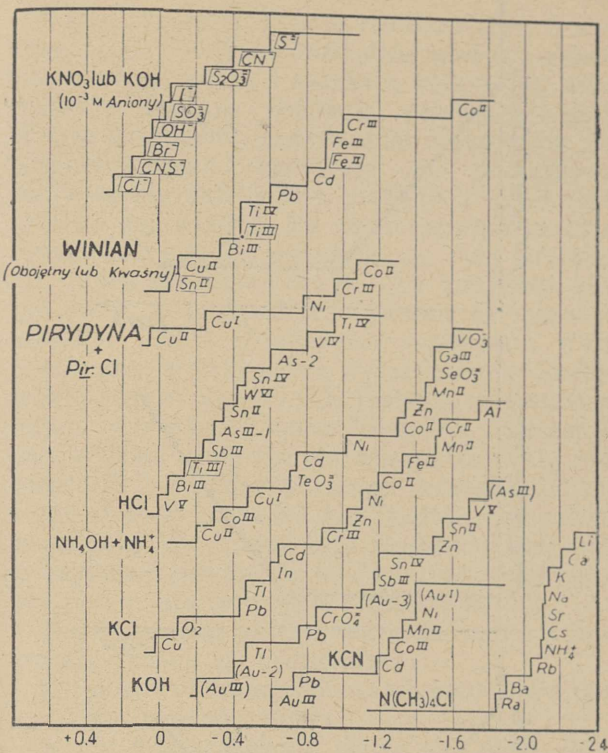
gdzie:

Me^{n+} — kation o wartościowości n^+ a ne ilość pobranych na katodzie elektronów.

Potencjałem redukcji jonów nazywamy taki potencjał, przy którym styczna do przegięcia fali tworzy z osią odciętych (na której odkładane są wartości potencjału katody) kąt 45° . Potencjał redukcji zależy od stężenia badanych jonów. Z tego powodu do polarografii wprowadzono określenie potencjału półfali tj. potencjału odpowiadającego potencjałowi, przy którym fala osiąga połowę swojej wysokości. Potencjał półfali nie zależy od stężenia jonów w roztworze. Wartość potencjału półfali $E_{1/2}$, charakterystyczna dla poszczególnych jonów, niezależnie od stężenia pozwala w polarografii na identyfikowanie jonów w roztworach.



Rys. 4. Zmiana potencjału wydzielania E spowodowana zmianą stężenia roztworu. Stałe potencjały półfali $E_{1/2}$ przy różnych stężeniach (wg W. Kemuli).



Rys. 5. Tablica potencjałów półfali najczęściej badanych jonów nieorganicznych w różnych elektrolitach podstawowych (wg L. M. Kolthoffa i J. J. Lingane'a)

Rysunek 5 przedstawia potencjały półfali różnych jonów w różnych elektrolitach podstawowych.

Potencjał półfali nie zależy także od czasu tworzenia się kropli.

7. *Warunki odtwarzalności prądu dyfuzyjnego.* Natężenie prądu I_d płynącego przez elektrolit jest proporcjonalne do stężenia c , jonów lub cząsteczek redukowanych na katodzie oraz od pewnej stałej K

$$I_d = K \cdot c \quad (2)$$

Stałą K na drodze teoretycznej wyliczył Ilkovic:

$$K = 0,63 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (3)$$

gdzie:

- n — wartościowość redukującego się jonu,
- F — 1 farad = 96 500 coulombów,
- D — stała dyfuzji redukowanego jonu,
- m — wydajność kapilary (masa rtęci w gramach wypływająca z kapilary w ciągu 1 sek),
- t — czas trwania kropli w sek.

Po podstawieniu do równania III wyliczonej wartości K otrzymuje się podstawowe równanie, warunkujące odtwarzalność wyników badań polarograficznych:

$$I_d = 0,63 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \quad (4)$$

II. Zastosowanie metody polarograficznej

1. *Rozważania ogólne.* Natężenie prądu płynącego przez roztwór polarografowany jest pro-

porcjonalne do stężenia jonów. Przy pomocy wzoru (4) można, po obliczeniu stałej K , oznaczyć ilościowo jony w roztworach.

Znalezienie potencjałów półfali $E_{1/2}$ (względem wzorcowej np. nasyconej lub normalnej elektrody kalomelowej) dla jonów znajdujących się w roztworze pozwala na ich oznaczenie jakościowe.

Z powyższego wynika, że jony można zidentyfikować przez dokładne oznaczenie ich potencjałów półfali $E_{1/2}$ w danym roztworze podstawowym i ilościowy skład wyliczyć ze wzoru (4).

Powyżej przytoczone sposoby są dokładne ale niepraktyczne. W praktyce laboratoryjnej do oznaczeń zarówno jakościowych jak i ilościowych stosuje się najczęściej metodę porównawczą. Do badanego roztworu dodaje się roztwór o znanym stężeniu jonów, które prawdopodobnie znajdują się w roztworze badanym. Jeśli fala, otrzymana przy polarografowaniu roztworu badanego wzrośnie, a jednocześnie nie pojawi się żadna inna fala, wtedy stwierdzić można z dużym prawdopodobieństwem, że oba rodzaje jonów są identyczne. Ponieważ prąd dyfuzyjny I_d (a zatem i wysokość fali) jest proporcjonalny do stężenia jonów w roztworze, to ze stosunku wysokości fali badanej do wysokości fali wzorcowej tego samego jonu można wyliczyć stężenie jonów badanych.

2. *Badanie metali i stopów.* Metoda polarograficzna znajduje szerokie zastosowanie przy analizach seryjnych metali i stopów. Metodę tę stosuje się w zakładach przemysłowych do szybkiej i dokładnej kontroli produkcji oraz do badania dostarczonych surowców i półfabrykatów. Przy jej pomocy można wykonać następujące prace:

- a. jakościowe i ilościowe oznaczenie jonów prawie wszystkich metali przeprowadzonych do roztworu albo w postaci jonów prostych, albo w postaci jonów złożonych,
- b. analizę stopów miedzi, niklu i cynku,
- c. analizę jakościową i ilościową brązów i mosiądzów,
- d. analizę stali i produktów żelaznych,
- e. analizę stopów magnezu,
- f. analizę stopów glinu,
- g. analizę stopów ołowiu,
- h. analizy różnych rud,
- i. oznaczenie zanieczyszczeń w chemicznie czystych metalach,
- j. oznaczenie małych ilości zanieczyszczeń w stopach.

Z tego wynika, że przy pomocy metody polarograficznej można wykonać prawie wszystkie oznaczenia jakościowe i ilościowe wchodzące w skład analizy metali i stopów.

Dodać należy, że dokładne przepisy wykonania poszczególnych analiz znaleźć można bądź w podręcznikach specjalnych, bądź też w czasopiśmie, drukujących prace oryginalne.

Przykładem zastosowania polarografii do analizy może być praca G. Maassena¹ dotycząca oznaczania niklu i miedzi w stalach. 0,1 g stali należy rozpuścić w 3—5 ml HCl (1:1), utlenić żelazo po rozpuszczeniu kilku kroplami HNO₃ stęż. i odparować do suchości. Suchą próbkę zadać 1 ml HCl (1:1) i dodać 1 kroplę NH₄O₃ stęż. Po rozpuszczeniu przelać roztwór do kolby miarowej na 50 ml, wypłukać naczynie 10 ml wody. Strącić żelazo 2 n roztworem amoniaku z dodatkiem NH₄Cl, dopełnić do kreski roztworem strącającym z dodatkiem 5 kropli roztworu żelatyny. Roztwór bez sączenia polarografować. Otrzymuje się dobrze ukształtowane fale dla miedzi i niklu, które oznaczają się ilościowo metodą porównawczą.

III. Miareczkowanie amperometryczne

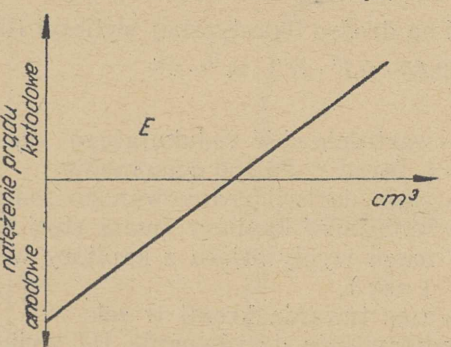
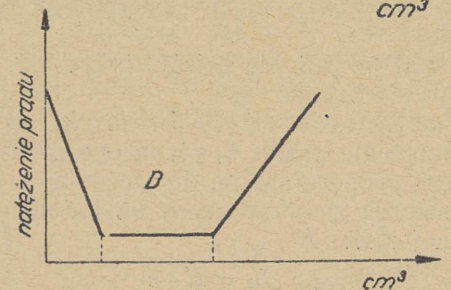
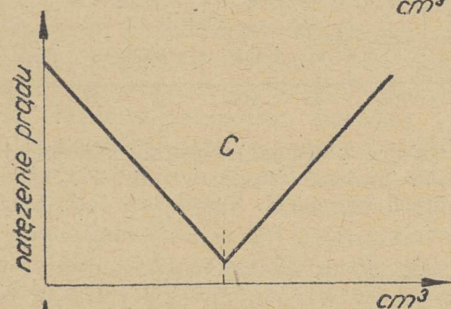
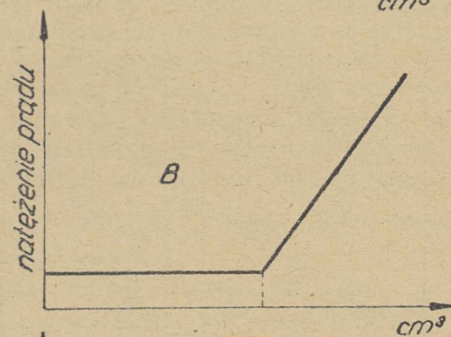
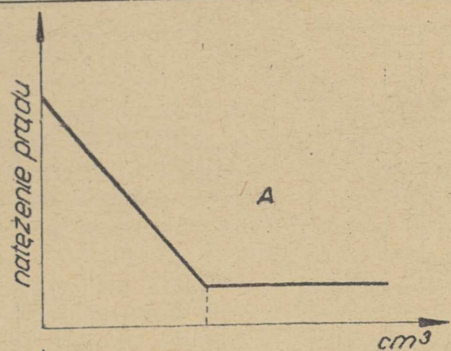
Przy pomocy kroplowej elektrody rtęciowej oraz polarografu lub urządzenia złożonego z mikroelektrody (rtęciowej lub platynowej), potencjometru i czulego galwanometru można obserwować i rejestrować przebieg miareczkowania badanych jonów odpowiednimi odczynnikami.

Przed rozpoczęciem miareczkowania należy ustalić potencjał przy którym obserwować się będzie zmianę natężenia prądu w roztworze.

Podczas amperometrycznego miareczkowania obserwuje się jeden z trzech zasadniczych przypadków:

a. Tylko jony badane dają falę polarograficzną (rys. 6, wykres A); w takim przypadku mierzy się falę polarograficzną badanego jonu przy ustalonym potencjale i dodaje się porcjami mianowany odczynnik strącający. Po każdej porcji zapisuje się lub rejestruje wysokość fali, a następnie sporządza wykres zależności: natężenie prądu — ilość mililitrów dodanego odczynnika strącającego. Punkt przecięcia prostej, przeprowadzonej przez punkty odpowiadające wysokościami fal polarograficznych z osią odciętych wskazuje jaką ilość mililitrów odczynnika należy zużyć, by całkowicie usunąć jon badany.

b. Tylko składnik badany ulega redukcji (rys. 6, krzywa B). Zdarza się, że w roztworze jest składnik, który sam nie redukuje się. Można go jednak zmiareczkować amperometrycznie. Do miareczkowania używa się takich jonów lub cząsteczek, które z badanymi jonami tworzą osady nierozpuszczalne, a sam odczynnik ulega redukcji polarograficznej. Wykres sporządza się dla zależności jak w punkcie A. Punkt przecięcia prostej, przeprowadzonej przez punkty odpowiadające wysokościami fal odczynnika z osią odciętych, wskazuje liczbę mililitrów odczynnika potrzebną do całkowitego strącenia osadu substancji badanej. Jako przykład służyć może miareczkowanie jonów siarczanowych jonami ołowiu.



Rys. 6. Rodzaje wykresów otrzymanych w czasie miareczkowania amperometrycznego; A — redukuje się tylko składnik miareczkowany (zanikający), B — redukuje się tylko składnik dodawany, C — redukuje się obydwa składniki (dodawany i zanikający), D — przykład miareczkowania przy równoczesnej redukcji obu składników w obecności w roztworze jonu, który z jonem dodawanym tworzy związek nierozpuszczalny, E — przykład miareczkowania, w którym mierzy się natężenie prądu polaryzacji anodowej i katodowej (wg W. Kemuli)

¹ *Angew. Chem.* 50, 375, 1937. Przykład ten wybrano ze względu na jego prostotę.

c. Oba składniki ulegają redukcji (rys. 6 wykresy *C*, *D*, *E*). Niejednokrotnie zarówno składnik, miareczkowany i składnik, którym się miareczkuje ulegają redukcji polarograficznej. W tym przypadku, podczas miareczkowania polarometrycznego obserwuje się początkowo zmniejszenie fali jonów, badanych aż do zupełnego jej zaniku. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego pokazuje się fala substancji, którą się miareczkuje. Za przykład służyć może, w przypadku wykresu *C* miareczkowanie jonów ołowianych roztworem dwuchromianu, w przypadku wykresu *D* miareczkowanie jonów ołowianych roztworem dwuchromianu w obecności jonów baru. Dla wykresu *E* za przykład służyć może miareczkowanie roztworu $TiCl_3$ roztworem alunu żelazowo-amonowego. Jest to przykład tzw. redukcji anodowo-katodowej, tj. takiej, gdy elektroda kroplowa początkowo jest anodą, a później, po przekroczeniu potencjału zerowego, staje się katodą.

Najważniejsze zalety miareczkowania amperometrycznego są następujące:

- a. możliwość miareczkowania roztworów bardzo rozcieńczonych,
- b. do miareczkowań bierze się małe ilości roztworu i zużywa minimalne ilości odczynników,
- c. miareczkować można substancje, które z roztworem używanym do miareczkowania tworzą osady częściowo rozpuszczalne,
- d. wyniki miareczkowania otrzymuje się szybko, gdyż unika się wielu czynności laboratoryjnych, jak przemywanie osadów, suszenie; prażenie, ważenie itp.,
- e. otrzymane wyniki mogą być bardzo dokładne.

IV. Światowa produkcja polarografów

Wszystkie polarografy budowane są na jednej zasadzie, różnią się tylko wyposażeniem ułatwiającym poszczególne czynności oraz sposobem rejestracji. Część z nich posiada reje-

strację automatyczną fotograficzną, inne zaś posiadają prostownik zamiast akumulatora i lampowy wzmacniacz proporcjonalny, co pozwala na automatyczne rejestrowanie krzywych przy pomocy urządzenia samopiszącego. Krzywe rejestrowane są wtedy na specjalnym papierze.

Autor nie zna obecnych liczb dotyczących światowej produkcji polarografów. W każdym razie przed wojną i podczas jej trwania produkowano w różnych krajach około 20 różnych typów polarografów, przeznaczonych bądź to do prac naukowo-badawczych, bądź uproszczonych, produkowanych dla celów przemysłowych.

V. Polarografia w Polsce

Badania polarograficzne w Polsce są prowadzone na niewielką skalę. W Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego wykonywane są prace naukowo-badawcze przez zespół pracowników naukowych.

W szeregu instytutów naukowych znajdują się pracownie polarograficzne, ale ponieważ ilość publikacji jest znikoma, sądzić należy, że nie pokonały one jeszcze zasadniczych trudności związanych z organizacją swej pracy. Często brak im dostatecznego do pracy naukowej wyposażenia. Odczuwa się także wielki brak fachowców z niezbędnym przygotowaniem do prac polarograficznych.

Jedynie w bardzo nielicznych laboratoriach przemysłowych stosuje się polarografy do kontroli produkcji lub badania surowców i półfabrykatów.

Literatura

1. J. Heyrovsky. Polarographie, Wiedeń 1941 r.
2. J. Heyrovsky. Polarographisches Praktikum, Berlin - Getynga 1948 r.
3. J. M. Kolthoff i J. J. Lingane. Polarography, Nowy Jork 1941 r.
4. W. Kemula. Przegląd Elektrotechniczny 1947 r., nr 5-6, str. 170.
5. W. Kemula. Chemia i technika, t. 4, str. 242.

Inż. KRZYSZTOF RUTKOWSKI

K. D. 669. 1/ 8:620. 192. 34. 0015

Metody i urządzenia do kontroli zawartości gazów w metalach

Metody pomiaru adsorpcji, dyfuzji i rozpuszczalności gazów w metalach. — Metody ekstrakcyjne bezpośrednio: cieplne, chemiczne, elektrolityczne i przy zastosowaniu bombardowania jónowego lub elektro-nowego. — Metody pośrednie: pomiar gęstości, obserwacja krzepnięcia, liczenie porów, sekcja, badanie własności wytrzymałościowych.

Wstęp

W dziedzinie badań nad zawartością gazów oraz postacią ich występowania w metalach, daje się zauważyć szybki postęp. Wraz z rozwojem techniki, od metod i urządzeń prymitywnych,

przechodzi się do urządzeń coraz więcej skomplikowanych, jednak coraz pewniejszych i dokładniejszych. W obecnej chwili do badań nad tym zagadnieniem zaprzęgnięto najnowsze zdobycze nauki i techniki, jak promienie X, promienie katodowe, itd.

Istnieje cały szereg dobrze opracowanych metod tak ilościowego jak i jakościowego oznaczania zawartości gazów w metalach, a ze względu na charakter otrzymywanych wyników podzielić je można na:

1. Metody bezpośredniego pomiaru ilości lub jakości gazów;
2. Metody pośrednie polegające na dedukcji z własności wytrzymałościowych lub porowatości, skurezu, struktury itp.

Ze względu na postać występowania gazów w metalach, metody ich oznaczania podzielić można na:

1. adsorpcyjne wskazujące ilość lub jakość gazów w postaci zaadsorbowanej;
2. absorpcyjne wskazujące całkowitą ilość zaabsorbowanych gazów.

Specjalne metody badawcze opracowano do oznaczania dyfuzji gazów w metalach.

Metody i urządzenia adsorpcyjne

Ze względu na to, że ilość gazów zaadsorbowanych w stosunku do całkowitej absorpcji jest szczególnie duża przy niskich temperaturach, pomiary adsorpcji ograniczają się z reguły do temperatur niskich [3] (poniżej temperatury topnienia metali) i nie ma danych na to, aby doświadczenia czy próby tego typu wykonywane były na metalach ciekłych.

Adsorpcja gazów wzrasta jak wiadomo wraz z wielkością powierzchni metalu, czyli z jego rozdrobnieniem. Dlatego też do pomiarów adsorpcji używa się proszków metalicznych otrzymanych na drodze redukcji. Ponieważ obliczenie ilości gazów przypadających na jednostkę powierzchni metalu byłoby trudne, a czasami nawet niewykonalne, podaje się zwykle, a zwłaszcza w przypadku proszków metali, ilość gazu w cm^3 w odniesieniu do masy metalu [3]. Badanie można również przeprowadzać na próbkach o powierzchni znanej geometrycznie, jak drut, płytki itp.

Proszki metali wytwarza się między innymi przez rozpuszczenie metalu elektrolitycznego w HNO_3 i prażenie azotanów na tlenki. Tlenki redukuje się wodorem zaczynając od 300 do 400°C i obniżając stopniowo temperaturę do 150°C.

Redukcja trwa czasem bardzo długo (do 10 dni). Średnica ziarn proszku wynosi 10^{-3} do 10^{-6} cm, a odpowiednia powierzchnia ziarn 10^{-1} do 10^{-7} $\text{cm}^2/100$ g proszku. Oczywiście powierzchnia ta zależy będzie od temperatury redukcji oraz spieczenia proszku.

Proszków metali nie należy wystawiać na działanie atmosfery, gdyż są bardzo aktywne i mogłyby w sposób nieodwracalny zaadsorbować gazy, dlatego końcowe stadium redukcji winno się odbyć już w aparacie adsorpcyjnym. Zaadsorbowaną warstwę gazów trudno jest usunąć nawet odciąganiem (ekstrakcja w próżni do 10^{-4} mm Hg) czy też podgrzewaniem do 700°C (Burrage i Kingdon) [2].

Liczni uczeni stosowali następujące warunki ekstrakcji gazów z proszków metali [2]:

Benton i White	Cu — 2 godz. — 200°C
Steacie i Stovel	Ni — 24 „ — 300°C
Maxted i Moon	Pb — 12 „ — 100°C

Reberts utrzymuje, że H_2 w ogóle nie da się usunąć z proszku metalu, a wielu badaczy przeprowadzało z tego powodu badania nad proszkami w atmosferze N_2 , który łatwo ekstrahować w normalnych warunkach.

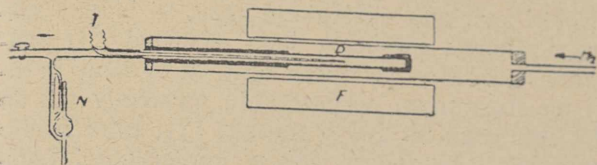
Typowy aparat adsorpcyjny składa się z kolby o pojemności około 50 cm^3 połączonej z manometrem, pompą próżniową i zbiornikiem gazu zaopatrzonym w osobny manometr. Przepuszczając gaz ze zbiornika pod znanym ciśnieniem do kolby, w której znajduje się próbka, możemy z różnicy ciśnień na obu manometrach obliczyć zmianę objętości gazu, znając oczywiście objętość zbiornika i kolby. Aby otrzymać dane dotyczące odwracalności tego zjawiska, oznacza się ilość gazu desorbowanego przy redukcji ciśnienia w kolbie.

Pomiary wykonuje się przy stałym ciśnieniu i zmiennej temperaturze lub stałej temperaturze i zmiennym ciśnieniu, wyznaczając izobary i izotermy adsorpcji. Stosownie do tego aparaty muszą posiadać odpowiednie urządzenie do regulacji temperatury i ciśnienia. Izobary adsorpcji mogą być otrzymywane z serii izoterm oznaczonych przy różnych temperaturach, przez wyznaczenie wartości adsorpcji przy poszczególnych ciśnieniach. Ze względu na małe wielkości, jakimi się operuje, należy stosować szczególne ostrożności i umiejętną technikę pracy w próżni. Błędy polegające na adsorpcji gazu przez ściany aparatury eliminuje się przez stosowanie rurek włoskowatych tam, gdzie to tylko jest możliwe. Przed dyfuzją gazów przez szklane ścianki aparatury zabezpieczyć się można za przykładem szeregu badaczy [3], otaczając ściany aparatury otuliną z badanego gazu.

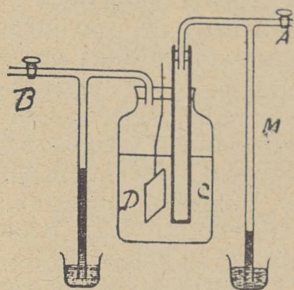
Metody i aparaty dyfuzyjne

Działanie gazu na metal kończyłoby się na jego powierzchni, gdyby nie istniało właściwe gazom zjawisko dyfuzji przez metale. Miarą tego zjawiska jest szybkość, albo też wydajność dyfuzji i te wielkości podlegają laboratoryjnym badaniom.

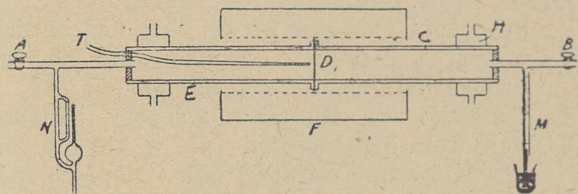
Zasada aparatów dyfuzyjnych polega na przepędzaniu cząstek, czy też jonów gazu pod wpływem różnicy ciśnień przez badaną próbkę i następnym analizowaniu lub tylko ilościowym pomiarze przedyfundowanego gazu. Konstrukcja tych aparatów znalazła szereg rozwiązań i tak: jedne aparaty stwarzają różnice ciśnień za pomocą pompy próżniowej (rys. 1), inne znów za pomocą napięcia doprowadzonego do elektrod w roztworze elektrolitu (rys. 2). Kształt stosowanej próbki narzuca też pewne szczegóły konstrukcji aparatury. W wypadku stosowania do prób blaszek lub płytek, konstrukcja jest inna



Rys. 1. Typowy aparat dyfuzyjny z pompą próżniową i próbką w kształcie przepony [2], C i E — części rury ciśnieniowej, H — umocowanie rury ciśnieniowej, F — piecyk elektryczny, M — manometr od strony wysokopięrnej, N — manometr od strony niskopięrnej, A — kurek do pompy próżniowej, B — kurek do zbiornika sprężonego gazu, T — ogniwo termoelektryczne, D — próbka w postaci przepony



Rys. 2. Aparat dyfuzyjny elektrolityczny [2], A — kurek po stronie niskopięrnej, B — kurek po stronie wysokopięrnej, C — próbka cylindryczna (katoda), D — anoda platynowa



Rys. 3. Schemat aparatu dyfuzyjnego z pompą próżniową i próbką w kształcie cylindra [2], F — piecyk elektryczny, T — ogniwo termoelektryczne, D — próbka, N — manometr po stronie pompy próżniowej

niż przy stosowaniu próbki w kształcie bardzo wąskiego długiego cylindra (rys. 1 i 3).

Różnica polega tu na innej objętości strony wysoko — i niskopięrnej oraz różnej ich powierzchni, co odbija się na wynikach pomiarów. Zdania co do zalet różnych typów aparatów są podzielone i dla każdego wypadku konstruuje się odpowiedni aparat. Część analityczna aparatu jest zawsze jednakowa i jest normalnym chemicznym analizatorem gazu.

Metody i urządzenia absorpcyjne

Zagadnienie oznaczania całkowitej ilości gazów pochłanianej przez metale zostało opracowane szczególnie dokładnie dla zakresu temperatur, w których główną rolę odgrywa rozpuszczalność gazów, a więc około punktu topnienia metali [3]. Badania nad absorpcją gazów przez płynne metale wykonywano dotąd ze względu na trudności w bardzo małym zakresie [3] mimo, że byłaby to jedyna właściwa metoda oceniania prawdziwej zawartości gazów w metalach w chwili odlewania, od której to zawartości

zależy powstanie lub nieobecność porowatości odlewów wywołanej obecnością gazów.

Stosowane dotychczas metody badań ujmują absorpcję przy temperaturach krzepnięcia metalu. Czyniono również liczne próby pomiaru absorpcji w stałym metalu, co okazało się łatwiejsze, lecz ze względu na wybitną różnicę warunków otrzymywano całkiem inne wyniki [3]. Na tej podstawie można przeprowadzić podział stosowanych metod na metody badań metalu w stanie stałym i w stanie ciekłym. Ze względu zaś na naukowe zasady, na których opiera się dana metoda i służąca jej celom aparatura, można podzielić metody absorpcyjne na metody bezpośrednie i pośrednie.

Metody bezpośrednie są metodami ilościowymi i jakościowymi zarazem, polegającymi na ekstrakcji cieplnej, elektrolitycznej, chemicznej, albo też ekstrakcji połączonej z bombardowaniem jonowym lub elektronowym. Metody ekstrakcyjne są bezwarunkowo metodami najlepszymi, lecz są skomplikowane i kosztowne. Z tego też powodu mają znaczenie jedynie naukowe.

Metody pośrednie są jedynie ilościowymi, toteż dla dokładnego określenia absorpcji są niewystarczające i muszą być zestawiane z warunkami produkcji metalu. Zasada ich opiera się na wpływie zaabsorbowanych gazów na pewne własności metalu, jak gęstość, porowatość, skurcz, własności wytrzymałościowe, struktura itp. Dużą zaletą tych metod jest ich prostota i łatwość wykonania, co przy niskiej cenie potrzebnych urządzeń przyniosło im dużą popularność jako próbom technologicznym.

Metody ekstrakcyjne bezpośrednie

Jak już wspomniałem, można rozróżnić następujące rodzaje ekstrakcji gazów z metalu: na drodze cieplnej, chemicznej, elektrolitycznej oraz na drodze bombardowania.

a. *Metody ekstrakcji cieplnej.* Oznaczenie absorpcji albo też tylko rozpuszczalności tymi metodami dokonuje się, dopuszczając do ustalenia równowagi pomiędzy gazem a metalem rozpuszczającym go w danych warunkach. Przechowując próbkę przy danej temperaturze i pod danym ciśnieniem gazu aż do momentu ustalenia się równowagi, ze zmiany objętości gazu wnioskujemy o wielkości rozpuszczalności.

Ilość gazu obliczamy z równania

$$pv = RT$$

Istnieją dwie zasadnicze metody ekstrakcji cieplnej, a to [4 i 1]:

1. metoda topienia (ogrzewania),
2. metoda krzepnięcia (chłodzenia),

przy czym obie mogą być stosowane w próżni oraz w sztucznej lub naturalnej atmosferze. Zazwyczaj badania nad rozpuszczalnością obejmują zakres temperatur około punktu krzepnięcia metalu jako najbardziej interesujący. Ekstrakcja gazów powyżej temperatury topnienia me-

talu wymaga przedsięwzięcia specjalnych wysiłków nad odgazowaniem tygla i zapobieżeniem reakcjom między tygłem a metalem [2].

Zasady, na których opierają się oznaczenia oraz aparatura służąca do tego celu, są prawie zawsze jednakowe bez względu na to czy oznaczenie robi się poniżej czy powyżej temperatury topnienia metalu [3]. Stosowane aparaty absorpcyjne składają się zasadniczo z tygla lub łódeczki ogniotrwalej, znajdującej się w piecu o regulowanej temperaturze, połączonym z zbiornikiem gazu. Zbiornik ten zaopatrzony jest w manometr (rys. 4 i 5). Jeżeli do badań stosuje się próbkę metalu w postaci blachy czy drutu, duże korzyści osiąga się stosując ogrzewanie prądem wielkiej częstotliwości, w tym bowiem przypadku całe urządzenie pozostaje zimne i nie przyczynia się do adsorpcji gazów [2]. Próbkę w postaci drutu, cewki, blaszki lub cylindra z blachy zawiesza się na cienkim drucie wolframowym w kolbie o ϕ około 80 mm. Utrzymanie stałej temperatury z dużą dokładnością za pomocą cewki wielkiej częstotliwości nie przedstawia trudności. Kolbę chłodzi się od zewnątrz powietrzem.

Odróżnienie rozpuszczalności od adsorpcji jest bardzo trudne, albowiem rozpuszczalność gazów jest zwykle bardzo mała i rzadko przewyższa parę $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, a adsorpcja jest wiele razy większa. Ze względu na adsorpcję, korzystne jest możliwie zmniejszyć stosunek powierzchni próbki do jej objętości. Próbka o ciężarze 10 do 100 g może być stosowana w całości lub rozdrobiona na części. Jakkolwiek wzrost powierzchni

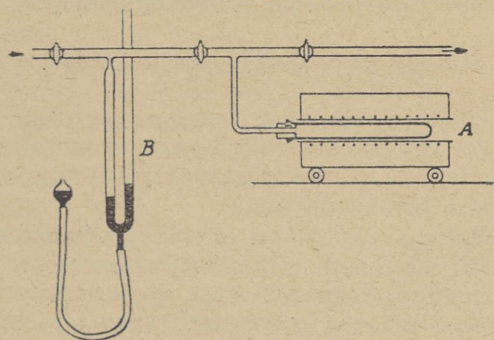
próbki zwiększa ekstrakcję gazu, to jednak niewspółmiernie zwiększa jego adsorpcję. O znaczeniu adsorpcji świadczy fakt, że te same próbki po starannym oczyszczeniu wykazały 0,2 do 0,7 cm^3 gazu na 100 g metalu [2]. Inne źródło pomyłek i trudności leży w konieczności kompletnego uwolnienia aparatury od gazów przed przystąpieniem do pomiarów, co jest rzeczą ważną ze względu na małe ilości, którymi operujemy. Rozpuszczalność jest czasem nieuchwytna poniżej temperatury topnienia, toteż ważnym zagadnieniem jest odpowiedni dobór materiału konstrukcyjnego dla aparatury pod względem odporności na wysokie temperatury i zwiększoną aktywność chemiczną w warunkach badania. Osiągnięcie stanu równowagi procesów rozpuszczalności wymaga często długiego czasu (kilku dni) [2]. Wielu badaczy, zwłaszcza angielskich, zajmowało się badaniem tego zagadnienia w udzieleniu do stopów miedzi, między nimi Smithels, Ransley, Johnson, Richardson, Borelius, Siverts [2], Oberhoffer [2], Brown [6], Neumann i Streintz [3] są konstruktorami aparatów do ekstrakcji i analizy zaabsorbowanych w stali gazów.

Badania wyżej wymienionych uczonych dały bogaty materiał doświadczalny i dostarczyły na temat ekstrakcji cieplnej szereg cennych spostrzeżeń, które można streścić następująco:

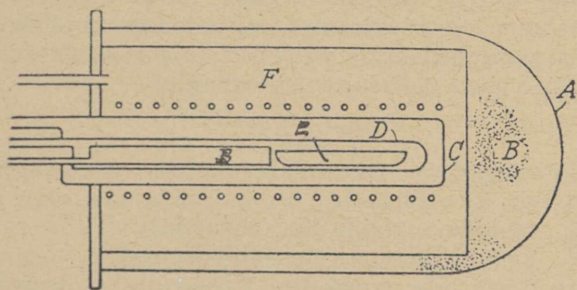
1. desorpcja gazów w próżni zachodzi bardzo powoli i całkowite odgazowanie na tej drodze jest praktycznie niemożliwe [3],
2. zjawisko to tłumaczą wszyscy badacze wpływem powierzchni tak w formie zaadsorbowanej warstwy jak i napięcia powierzchniowego stanowiącego silną barierę dla gazów wewnętrznych [3],
3. desorpcja wzmacnia się, jeżeli dokonywana jest z przerwami, okresowo [3],
4. adsorpcja na powierzchni wywiera wybitny wpływ na desorpcję i ekstrakcję [3],
5. wyżarzanie usuwa wszystkie gazy mogące się wydzielać z metalu na gorąco,
6. twardość metalu wzrasta wraz z ilością zawartych w nim gazów [3],
7. wpływ bariery powierzchniowej jest tak silny, że dla jego zniszczenia potrzeba środków gwałtownych, jak odkształcenie mechaniczne, bombardowanie elektronowe, destylacja itd.,
8. jako środka gwałtownego (prócz wymienionych) użyć można ultradźwięku [3].

Charakteryzując ogólnie metody ekstrakcji cieplnej należy zaznaczyć, że metoda ogrzewania (topienia) jest ze względu na adsorpcję i chemisorpcję niedokładna, natomiast metoda chłodzenia (krzepnięcia) eliminuje tę niedokładność, daje jednak obraz zjawisk zniekształcony przez histerezę [2].

b. Metody ekstrakcji chemicznej. Polegają one na wiązaniu drogą chemiczną rozpuszczonych w metalu gazów w związki np. z jodem lub bromem, które następnie ekstrahuje się za pomocą sztucznego żużla lub pompy [3]. Meto-



Rys. 4. Ogólny schemat aparatu absorpcyjnego [2]



Rys. 5. Szczegół aparatu absorpcyjnego [2]; A — osłona pieca elektrycznego, B — izolacja pieca elektrycznego, C — komora grzewcza pieca elektrycznego, D — rura ciśnieniowa, E — łódeczka z próbką, F — uzwojenie pieca elektrycznego

dy chemiczne stosowane są ze względu na możliwość prawie całkowitego wyeliminowania wpływu stosunku powierzchni do objętości próbki na wyniki pomiarów.

c. *Metoda ekstrakcji elektrolitycznej.* Polega ona na szeregowym zestawieniu dwóch ogniw elektrolitycznych, w których katodami są badane próbki metali, anody zaś stanowią płytki platynowe. Wskutek absorpcji gazu na katodach wytwarza się różnica potencjału będąca miarą rozpuszczalności. Ze względu na niski punkt wrzenia elektrolitów badania tą metodą ograniczone są co do temperatury. Mimo to metoda ta ma dużo zalet, zwłaszcza gdy badamy ilość gazu desorbowaną z metalu przy jego elektrolitycznym rozkładzie.

d. *Metoda ekstrakcji w połączeniu z bombardowaniem jonowym lub elektronowym.* Jest to metoda najnowsza, zastosowana po raz pierwszy przez Chaudrona i Moreua w 1935 roku [3]. Polega na niszczeniu potencjalnej bariery powierzchniowej, niedopuszczającej do wydobywania się gazów z wnętrza metalu.

Próbka w postaci cienkiej (kilka mm) płytki, stanowi katodę w lampie próżniowej, o napięciu 5000 — 15000 V i prądzie około 5 mA. Gaz wydzielający się z metalu na skutek bombardowania elektronowego jest odciągany za pomocą pompy i badany ilościowo oraz jakościowo. Wydzielanie się gazu tłumaczone jest wpływem jonizacji powierzchniowej i usuwaniem jonów przez pole elektryczne [2]. W warunkach badania próbka praktycznie nie rozgrzewa się i proces zachodzi przy normalnych temperaturach. Czas trwania takiego oznaczenia jest stosunkowo duży (24 godz.), gdyż ze względu na niskie temperatury dyfuzja z wnętrza próbki przebiega bardzo powoli. Cienkie próbki zmniejszają wybitnie czas badania. Na podstawie szeregu doświadczeń, tak Moreau [2] jak Eastwood [1] i Smithels [3] stwierdzają, że w porównaniu z ekstrakcją cieplną metoda ta daje 10 do 100 razy wyższe wyniki (do 200 cm³/100 g). Schmidt i von Schweinnitz stwierdzają natomiast, że różnice te spowodowane są tylko niedokładnością pomiarów i że obie metody są równie dobre.

Modyfikację tej metody badań wprowadził Cohnstaedt (1912) [3] ekstrahując gaz z próbki naświetlanej w próżni promieniami ultrafioletowymi. Na skutek naświetlania zachodzi bombardowanie próbki fotonami o dużej energii

albo też jonami rozrzedzonych gazów powstałymi na skutek działania fotonów.

Jakkolwiek metody bombardowania wykazują wiele zalet, nie są również pozbawione wad. Najwięcej trudności wprowadza tu duży stosunek powierzchni próbki do jej objętości, co ma ogromny wpływ na adsorpcję, zniekształca przeto wyniki. Metoda ekstrakcji z bombardowaniem w próżni ma duże zastosowanie ze względu na fakt, że umożliwia oznaczenie N₂ zawartego nawet w postaci związków.

Metody pośrednie

Metody te stanowią grupę metod ilościowych opartych na określaniu zawartości gazów w metalu, na podstawie jego własności czy też wyglądu. Sposoby te są prostsze i dostępnejsze w użyciu, nie wystarczają jednak do rozpoznania wydzielonego gazu pod względem jakościowym, a wyniki ich muszą być zestawiane z warunkami wytopu metalu. Zaletą tych metod jest możliwość określenia kształtu, wielkości i rozmieszczenia porów, co ma decydujące znaczenie praktyczne.

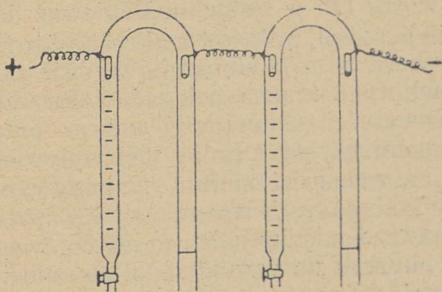
Korzystne jest zestawienie paru metod pośrednich i tak: badania mikro- i makrostruktury wskazują wielkość, kształt i rozmieszczenie porów, gęstość — objętość porów w odlewie, a badania własności wytrzymałościowych — wpływ na własności odlewu. Przy stosowaniu tych prób należy się jednak upewnić, że porowatość próbki spowodowana jest jedynie obecnością gazów, a nie skurczem czy złym zasilaniem. Pamiętać też należy, że gęstość metalu zależy od jego składu chemicznego.

a. *Pomiar gęstości* [1]. Pierwszy stosował tę próbę Czochralski w 1927 r. [3]. Na podstawie porównania ciężaru właściwego próbki, D_c i ciężaru właściwego metalu całkowicie wolnego od gazów D_s , próba ta pozwala ustalić ilość gazów zawartych w próbce. Porowatość próbki oznacza stosunek

$$\frac{D_s - D_c}{D_s} \cdot 100\%$$

D_s można oznaczyć w braku danych przez przekucie metalu odlanego, jeżeli to jest możliwe.

Główną zaletą tej próby jest to, że pozwala ona na liczbową klasyfikację porowatości metalu. Metoda ta jednak jest obciążona całym szeregiem wad i trudności. Jest ona bardzo wrażliwa na warunki wykonania samej próbki, a więc na: skurcz odlewu i segregację, skład chemiczny stopu, wielkość i rodzaj próbki, temperaturę i szybkość odlewania, szybkość chłodzenia, kształt i rodzaj formy, temperaturę i ciśnienie podczas badania itd., co zmusza do zastosowania wielkich ostrożności przy jej wprowadzaniu. Ze względu na opisane powyżej trudności, korzystne jest stosować próbki duże, pozbawione segregacji i wad skurczowych, a samo oznaczenie wykonywać bardzo precyzyjnie. Gęstość



Rys. 6. Aparat do ekstrakcji elektrolitycznej [2]

można oznaczyć z dokładnością do 0,0001 g a porowatość do $\pm 0,05$ [1].

b. *Obserwacja krzepnięcia metalu.* Sposób ten polega na obserwacji powierzchni krzepnącego odlewu i określenia zawartości gazów w metalu na podstawie ilości wydzielających się pęcherzy. Krzepnięcie w próżni powoduje zakłócenie równowagi (gaz — metal) w stanie krzepnięcia, dostarcza większej ilości gazów.

Badacze niemieccy, którzy przeprowadzili te próby, stosowali czasem równoczesne badania mikrostruktury metalu z trawieniem lub bez. Metody te okazały się również bardzo czułe na szereg czynników jak kształt, rodzaj i temperatura formy, jak również warunki odlewania.

c. *Prześwietlanie promieniami X.* Próbkę grubości około 2 mm umieszczoną w specjalnej probówce prześwietlamy, a puste miejsca zaznaczają się na negatywie czarno. Ocena wyników badań odbywa się porównawczo lub według metody następnej. Podobnie jak przy metodach poprzednich, warunki badań mają decydujący wpływ na wyniki.

d. *Liczenie porów.* Ten sposób został również po raz pierwszy zastosowany przez Czochralskiego [1]. Przeprowadza się go, licząc liczbę porów przypadającą na jednostkę powierzchni szlif. Czochralski zauważył, że pory we wlewkach Al nie zgrzewają się podczas walcowania, lecz dają pęknięcia, co może prowadzić do pomyłki (skurecz). Dlatego też wiele badań Czochralskiego jest niedokładnych [1]. Późniejsi badacze posługujący się tą metodą stosowali ją zwłaszcza do metali lekkich, licząc gęstość porów na powierzchni makro- lub mikroszlifu, albo zdjęć rentgenowskich.

e. *Przecięcie próbki — „Sekcja“* [1, 4, 5]. W zasadzie metoda ta podobna jest do metody następnej z tym, że wyników nie klasyfikuje się liczbowo, a jedynie porównawczo. Metodę tę wymienia się często i odróżnia od metod innych ze względu na szeroką popularność. Stosowana jest prawie przez wszystkich badaczy, czasem sama lub w zestawieniu z metodami innymi.

Ilość gazu określa się na podstawie wielkości i ilości porów w odlewie. Wielkość i liczba porów są zazwyczaj proporcjonalne do siebie. Próbkę przecina się, obrabia z grubsza i szlifuje. Stosując tę metodę musimy wybrać przekrój:

1. reprezentatywny dla odlewu,
2. zawierający średnią porowatość.

Jeżeli porowatość przekroju ma przedstawiać ilość gazów w roztopionym metalu, należy się zabezpieczyć tak przed porowatością skurczową jak i absorpcją gazów z formy. Powierzchnia badanego szlif nie może być odkształcona lub zatłuszczona, gdyż pory mogą być częściowo lub całkiem zakryte. Z tego powodu stopy Al — Cu i Al — Mg są bardzo łatwe do tego rodzaju badań, czysty zaś glin stwarza duże trudności.

Metoda ta nie pozwala na zorientowanie się co do ilości gazów w chwili krzepnięcia metalu lecz jedynie otrzymujemy co do gazów, które w nim ugrzęzły w momencie krzepnięcia.

Modyfikacja tej metody zaleca stosować krzepnięcie w próżni. Gaz wydziela się wówczas łatwiej, dając więcej porów.

Równie dobre, choć bardzo przybliżone metody ilościowego określania porowatości gazowej polegają na obserwacji skurczu metalu, który jak wiemy może ulec kompensacji przez wydzielające się w postaci pęcherzy gazy [5]. Wielu cennych wskazówek może również udzielić obserwacja świeżego przełomu metalu. Opisane powyżej metody wymagają jednak dużego doświadczenia i wprawy, gdyż tak skurecz jak i barwa przełomu są cechami wybitnie indywidualnymi dla każdego metalu.

f. *Metoda badań wytrzymałościowych.* Sposób badania zawartości gazów, oparty na obserwacji ich wpływu na własności metalu, prócz zaleceń Eastwooda, Kury [4] i wielu innych, nie doczekał się praktycznego zrealizowania. Jedynie Pell Wallpoole w swych pracach nad żuźlowym topieniem brązów opierał się na wynikach otrzymanych w ten sposób. Wyniki otrzymane w Instytucie Odlewnictwa podczas badań nad żuźlową metodą rafinacji i odgazowania stopów Cu wykazały niezbicie, że istnieje zależność pomiędzy zawartością gazu w metalu a jego własnościami wytrzymałościowymi i że przez pomiar własności wytrzymałościowych może być określona ilość gazu. Pozostawałoby otwarte zagadnienie, jak należy wpływ gazów interpretować.

Metoda badań opierała się na następujących założeniach:

1. własności wytrzymałościowe metalu są zależne od zawartości gazu,
2. gaz zawarty w metalu zmniejsza jego R_r , a_p i c_p , zwiększa natomiast H_B .

Powyższe dwa założenia wymagają rozszerzenia i pewnych zastrzeżeń, gdyż jak się okazało, własności wytrzymałościowe zależą w większym stopniu od postaci występowania gazu niż od jego ilości w metalu. Zasadę tę ilustruje fakt, że R_r , a_p i c_p nie maleją tak znacznie, a nawet czasem trochę rosną (Cu_2O — Cu), gdy gaz znajduje się w roztworze, a nie w porach w stałym metalu. Również twardość również wybitnie w przypadku powstawania związków czy roztworów, a maleje w wypadku porów lub kompletnego braku gazu w metalu.

Wyniki otrzymywane w naszych pracach mogą więc być słuszne przy założeniu, że gaz nie występował w porach gazowych, a jedynie w roztworze lub w związku. Ponieważ dokładne badania gęstości, mikro- i mikrostruktury zdają się potwierdzać to mniemanie, wydaje się, że na wynikach tych można polegać. Zastrzeżenia co do porowatości skurczowej w tym przypadku można pominąć, gdyż próby nad wpływem ilości gazów na własności metalu wykonywane były stale w tych samych warunkach i rozpatrywane porównawczo między sobą, przez co ewentualny wpływ skurczu na wyniki musi się znosić.

Opierając się na powyższych wywodach zastosowano zaleconą przez prof. A. Krupkowskiego

metodę interpretacji wyników. Ułożono zależność wszystkich czterech własności od zawartości gazów w metalu, co wyraziło się algebraicznie funkcją

$$\frac{H_B}{R_c} = f(a_p \text{ i } c_p),$$

która dla wszystkich stopów przyjęła postać funkcji ciągłej, asymptotycznej do pewnej wielkości granicznej. Kierunek nachylenia krzywej był zawsze jednaki, przy czym tg kąta nachylenia wahał się od 0 do $+\infty$. Rozwinięcie tych zagadnień i omówienie otrzymanych wyników będzie przedmiotem oddzielnej publikacji.

Literatura

1. L. W. Eastwood. Gases in Light Alloys, 1946 r.
2. C. I. Smithels. Gases and Metals, 1937 r.
3. GIO — prace Działu MM, 1950 r.
4. L. W. Eastwood i I. G. Kura. Unsoudnees Caused by Gases in Copper — Base Alloys. Foundry V/1947, str. 80.
The Theory of Gases in Copper Base — Alloys. Foundry VI. 1949, str. 82.
Gases Causing Unsoudnees in Copper — Base Alloys. Foundry VII. 1947, str. 70.
5. E. Kurzyński. Degasing Nonferrous Metals. Foundry XII, 1947.
6. Prace GIMO, 1949 r., str. 181.

IV Zjazd Naukowy Wychowanków Akademii Górniczo-Hutniczej

Program obrad Zjazdu. Jak corocznie, od 1949 r. poczynając i w roku bieżącym Stowarzyszenie Wychowanków Akademii Górniczo-Hutniczej przy współudziale branżowych stowarzyszeń NOT urządza Zjazd Naukowy poświęcony przeglądowi dorobku naukowego, badawczego i ruchowego Wychowanków AGH.

Zjazd odbędzie się w końcu maja lub na początku czerwca br. i trwać będzie 1 dzień (sobota).

Tytułowa tematyka Zjazdu to „*Postęp techniczny i wydajność pracy w Planie 6-letnim*“.

Program Zjazdu obejmie plenum otwarcia poświęcone omówieniu zagadnienia tytułowego dla górnictwa i hutnictwa. Osobny referat przedstawi zadania i rolę ruchów współpracy naukowców z robotnikami oraz ruchowcami i przykład rozwiązania tego zagadnienia w ramach Akademii Górniczo-Hutniczej.

Druga część programu przedpołudniowego obejmie obrady w sekcjach zbiorczych nad dwoma kompleksami zagadnień interesujących wszystkich, którzy pracują w górnictwie i hutnictwie i ujętych tytułami „Górnictwo a hutnictwo“ i „Górnictwo a geologia“.

Po przerwie obiadowej odbędą się narady w poszczególnych sekcjach, których liczbę przewiduje się na 8 — 10.

W Sekcji Metalurgicznej główna tematyka Zjazdu rozpatrzona będzie na tle zagadnień nowych metod otrzymywania ważnych dla Państwa metali i udoskonalenia metod już stosowanych w przemyśle żelaznym i nieżelaznym.

W Sekcji Metaloznawczej przedstawione będą dotychczasowe osiągnięcia z zakresu badań nad własnościami metali i ich ulepszenia w celu bardziej racjonalnego wykorzystania metali w przemyśle.

Organizacja i uczestnictwo w Zjeździe. W zamiarze organizatorów Zjazdu leży uformowanie obrad poszczególnych sekcji w postaci konferencji nad określonym zagadnieniem lub grupą zagadnień, określoną dziedziną czy też branżą praktycznej organizacji górnictwa i hutnictwa w aspekcie zainteresowań AGH.

W celu zrealizowania tak zakrojonego programu Stowarzyszenie Wychowanków AGH zwraca się z gorącym apelem do wszystkich Kolegów pracujących w dziedzinach górnictwa, hutnictwa i pokrewnych, aby czynnie zainteresowali się i przystąpili do współpracy w realizacji tego problemu. Współpraca ta może być różnego rodzaju:

1. zgłoszenie referatów w zasadzie 30-minutowych, wyjątkowo 55-minutowych na poszczególne sekcje;
2. zgłoszenie krótkich 10-minutowych komunikatów z doświadczeń ruchowych, laboratoryjnych lub badań czy studiów;
3. zgłoszenie uczestnictwa w dyskusji na poszczególnych sekcjach.

Aby można było zawczasu zestawić programowo i scharmonizować w czasie zebrany na Zjazd materiał prosimy o nadsyłanie zgłoszeń w terminie do 10 kwietnia br. i podanie, w jakim charakterze uczestnik zamierza wziąć udział.

Zasadniczo pożądane jest by zgłaszający nadesłali streszczenia wypowiedzi, które pragną dać na Zjeździe, co najmniej zaś obszernie rozumowe dyspozycje.

Adres do nadsyłania zgłoszeń i streszczeń: Kraków, ul. Mickiewicza 30, Stowarzyszenie Wychowanków Akademii Górniczo - Hutniczej.

NOWOŚCI Z DZIEDZINY HUTNICTWA

ANALIZA HUTNICZA

Oznaczenie gazów w płynnej stali

Duża zawartość gazów w stali, szczególnie wodoru i tlenu, jest przyczyną powstawania wielu wad. Kontrola zawartości tych gazów w płynnej stali podczas jej produkcji jest więc sprawą bardzo ważną. W zagadnieniu tym największą trudność sprawia pobranie próbki w ten sposób, aby cała ilość gazów znajdujących się w płynnym metalu, a mających tendencję do częściowego wydzielania się na zewnątrz podczas krzepnięcia, pozostała w próbce. Można również starać się o stworzenie takich warunków krzepnięcia próbki, aby wszystkie gazy zawarte w niej uszły na zewnątrz, gazy te zebrać, zmierzyć ich ilość, a następnie określić ich skład drogą analizy. Przy pierwszym sposobie metody pobierania próbek do oznaczenia tlenu są inne niż do oznaczenia wodoru.

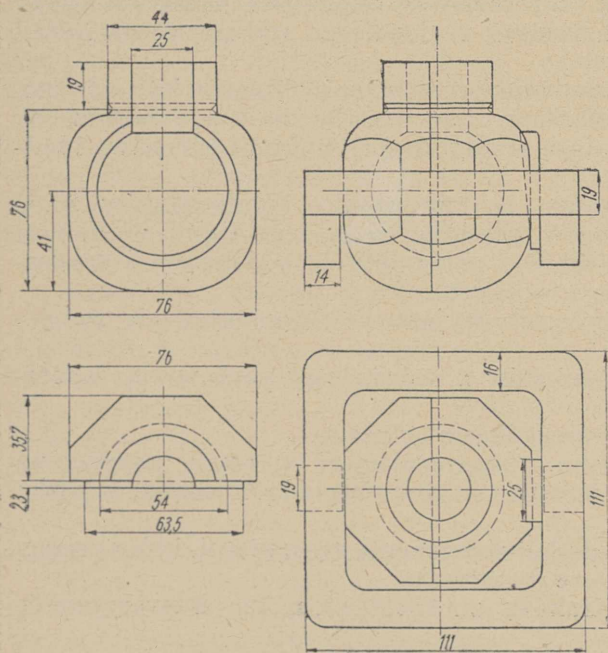
Oznaczenie tlenu

T. Swinden i W. W. Stevenson [1] przeprowadzali oznaczanie tlenu w płynnej stali z zasadowego pieca martenowskiego stosując metodę pobierania próbki przez uspokajanie glinem. Do tego celu służy specjalna wlewniczka o wewnętrznej przestrzeni kulistej (rys. 1). Obydwie połówki wlewniczki ściskane są pierścieniem posiadającym długi dźwignik, przy pomocy którego wlewniczkę można zanurzyć w kąpieli w dowolnym miejscu pieca. Wlewniczka wykonana jest z miękkiej stali albo z żeliwa hema-

tytowego. Otwór wlewniczki nakrywa się pokrywą wytłoczoną z miękkiej blachy stalowej o grubości około 0,3 mm. Przed złożeniem połówek wlewniczki umieszcza się w środku 5 g drutu aluminiowego grubości około 0,33 mm, zwiniętego w ten sposób, aby był rozmieszczony równomiernie wewnątrz wlewniczki. Po złożeniu, ściśnięciu pierścieniem i nakryciu pokrywą, wlewniczkę najpierw ożużlowuje się szybko aż do wierzchu pokrywy, a następnie zanurza raptownie pod powierzchnię kąpieli stalowej. Pokrywa stapia się i metal napęnia wlewniczkę. Należy przy tym unikać dostania się żużla do środka. Natychmiast po napełnieniu, które trwa około 9 — 12 sek, należy wyciągnąć wlewniczkę z pieca i po ostygnięciu rozebrać dla wyjęcia próbki metalu. Cała ilość tlenu zawartego w próbce płynnego metalu znajduje się w skrzepłej stali w postaci Al_2O_3 . Swinden i Stevenson oznaczali zawartość Al_2O_3 w próbce trzema metodami: wagową, nefelometryczną i w aparacie do oznaczania tlenu metodą topienia w próżni.

Dla metody wagowej podają następujący opis wykonania oznaczenia: 10 g wiórków zalać 50 ml kwasu solnego (1,16) i ogrzewać do zupełnego rozpuszczenia. Roztwór rozcieńczyć 50 ml wody i sączyć przez sączek średniosączący z dodatkiem miazgi, przemywając gorącym kwasem solnym (1:1) i zimną wodą. Osad z sączkiem spalić, wyprażyć w tyglu platynowym i po usunięciu zawartej w nim krzemionki przez działanie kwasem fluorowodorowym i siarkowym zważyć ilość Al_2O_3 . Gdy osad jest zanieczyszczony, stopić go z Na_2CO_3 lub $KHSO_4$ i oznaczyć glin jako fosforan lub oksym. Oznaczenie zawartości Al_2O_3 metodą wagową pospieszną (bez stapiania) od chwili wyjęcia próbki z wlewniczki trwa 25 — 30 minut.

Wykonanie oznaczenia Al_2O_3 metodą nefelometryczną przeprowadza się w sposób następujący: 2 g wiórków rozpuścić w 30 ml mieszaniny kwasów (30 ml 85% H_3PO_4 , 90 ml stęż. HNO_3 , 80 ml wody), gotować w ciągu 3 min, dodać 10 ml 10% roztworu nadsiarczanu amonu i gotować znów w ciągu 3 min. Po ochłodzeniu i rozcieńczeniu 20% roztworem kwasu azotowego do objętości 50 ml, roztwór wymieszać, wlać do pięciocentymetrowej kiuwety i zmierzyć absorpcję światła przy pomocy fotometru, używając czerwonego filtra nr 6 lub 7. Przy analizach stali niestopowych używać wody jako roztworu porównawczego. Przy analizach stali stopowych odsączyć część roztworu próbki i przesącz użyć jako roztwór porównawczy. Krzywą wzorcową wykreślić wykonując analizy próbek o różnej zawartości tlenu metodą nefelometryczną i jednocześnie metodą wagową



Rys. 1

Tablica I

Nr próbki	% C	% O ₂ metodą topienia w próżni	% O ₂ metodą wagową	Ekstynkcja przy oznaczeniu nefelometrem
1	0,44	0,0076	0,0075	0,417
2	0,13	0,0245	0,0249	0,330
3	0,14	0,0263	0,0263	0,355
4	0,65	0,0134	0,0136	0,550
5	0,33	0,0034	0,0035	0,431
6	0,19	0,0181	0,0207	0,669
7	0,20	0,0315	0,032	0,994
8	0,12	0,0345	0,034	1,104
9	0,12	0,037	0,038	1,116
10	0,48	0,0060	0,0063	0,400
ślepa próba				0,219

lub topienia w próżni. Oznaczenie zawartości Al₂O₃ metodą nefelometryczną od chwili wyjęcia próbki z wlewniczki trwa około 20 minut.

Oznaczenie zawartości tlenu w tej samej próbce metodami: wagową, nefelometryczną i topienia w próżni dały zgodne wyniki (tabl. I), przy czym stwierdzono, że do analizy należy brać dolną część próbki w tej bowiem części tlenek glinu jest zupełnie równomiernie rozmieszczony.

G. E. Speight [2] stosując tę samą metodę pobierania próbki sprawdzał zgodność wyników między ośmioma laboratoriami. Każde z laboratoriów otrzymało część wymieszanych wiórków pobranych z jednej próbki. Oznaczenia wykonano metodami wagową i nefelometryczną.

Autor podaje następujący przepis na rozpuszczanie próbki przy metodzie wagowej: 10 g wiórków rozpuścić w 100 ml kwasu solnego (1,16), dodać kroplami 25 ml kwasu azotowego (1,42) i ogrzewać w ciągu 5 minut. Roztwór rozcieńczyć 100 ml gorącej wody, odsączyć, sączek z osadem przemyć kwasem solnym (1:4), 3 % roztworem sody, znów kwasem solnym (1:4) i w końcu wodą. Szybkie rozpuszczenie wiórków można osiągnąć w następujący sposób: 10 g wiórków rozpuścić w mieszaninie 60 ml kwasu nadchlorowego, 40 ml kwasu azotowego i 40 ml wody. Gdy wiórki są już prawie rozpuszczone, dodać 40 ml kwasu solnego a po zupełnym rozpuszczeniu gotować roztwór w cią-

gu 1 minuty i rozcieńczyć go w 100 ml gotującej się wody. Osad odsączyć i przemyć jak poprzednio.

Metodę wagową pospieszną (bez stapiania Al₂O₃ i wytrącania AlPO₄) można stosować do stali nisko i średniowęglowych z pieca zasadowego. Osad Al₂O₃ otrzymany z próbek stali z procesu kwaśnego jak również ze wszystkich gatunków stali stopowych lub wysokowęglowych, jest zanieczyszczony i oczyszczanie go przez stopienie i wytrącenie glinu jako fosforanu lub oksymu jest konieczne.

Analizy wykonane w ośmiu laboratoriach (tabl. II) wykazały, że metoda wagowa daje bardzo dobrą zgodność wyników. Wyniki otrzymane metodą nefelometryczną są mniej zgodne, jednak różnice mieszczą się w takich granicach, że można z powodzeniem stosować tę metodę do bieżącej kontroli produkcji, szczególnie wtedy, gdy trzeba wykonać dużą liczbę oznaczeń w możliwie najkrótszym czasie. Wskazane jest przy tym wykreślać krzywą wzorcową posługując się próbkami o składzie podobnym do składu próbek badanych.

Speight sprawdzał, czy pobieranie próbki do oznaczenia tlenu przez uspokajanie glinem nadaje się również do stali odtlenionych żelazokrzemem. Chodziło tu o stwierdzenie, czy tlen związany w kąpeli z krzemem wiąże się we wlewnicze z glinem. W tym celu wykonał Speight szereg oznaczeń tlenu metodą topienia w próżni i metodą wagową w próbkach pobranych z kąpeli zaraz po dodaniu żelazokrzemu. Zgodność otrzymanych wyników potwierdza, że metoda pobierania próbki przez uspokajanie glinem nadaje się również i do kąpeli odtlenionych.

Oznaczenie wodoru

Pobieranie próbki do oznaczenia wodoru w płynnej stali jest zagadnieniem trudniejszym ze względu na dużą lotność tego składnika. Znany jest fakt, że z materiału odlanego wydziela się wodór nawet przy temperaturze pokojowej. Ilość wydzielanego wodoru jest początkowo bardzo duża i zmniejsza się z biegiem czasu w ten sposób, że krzywa obrazująca ilość pozostałego w próbce wodoru zbliża się asymptotycznie do osi czasu. Z tego względu znajomość zawartości wodoru w płynnej stali jest

Tablica II

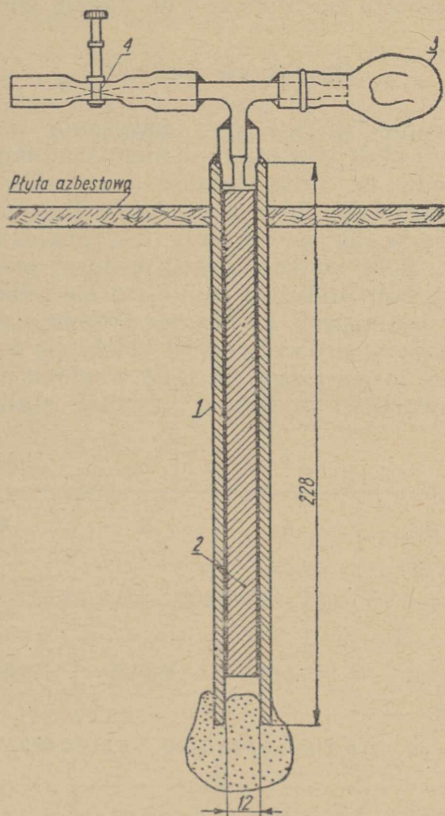
Nr próbki	1	2	3	4	5	6
% O, metodą wagową dla 7 laboratoriów	0,042 — 0,049	0,049 — 0,059	0,072 — 0,086	0,013 — 0,019	0,022 — 0,029	0,039 — 0,044
Średni wynik	0,046	0,053	0,079	0,017	0,0265	0,0415
Ekstynkcja przy oznaczeniu nefelometrem dla 5 laboratoriów	0,650 — 0,730	0,710 — 0,785	1,040 — 1,430	0,338 — 0,259	0,440 — 0,511	0,680 — 0,732
Średni wynik	0,700	0,746	1,196	0,289	0,480	0,702

dla kontroli produkcji sprawą dużo ważniejszą niż znajomość tej zawartości w gotowym wyrobie.

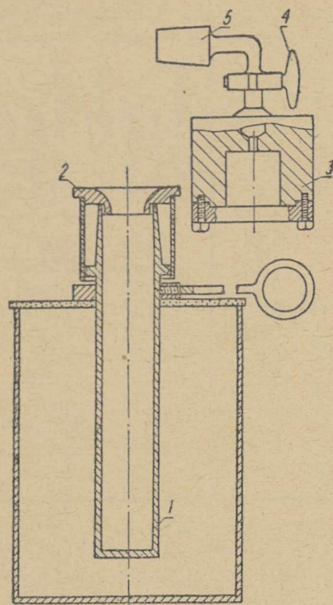
W Anglii opracowano szereg metod pobierania próbek. Jedną z nich polega na wlewniu płynnej stali, uspokojonej w łyżce glinem, do długiej, wąskiej wlewniczki o średnicy wewnętrznej około 12 mm, chłodzonej zewnątrz wodą, tak że metal krzepnie bardzo szybko i wydzielanie się wodoru na zewnątrz jest zahamowane. Natychmiast po skrzepnięciu oznacza się w próbce zawartość wodoru metodą topienia w próżni lub ogrzewania w próżni. W metodzie tej pomija się tę część wodoru, która mimo gwałtownego chłodzenia próbki mogła z niej wydzielć się podczas krzepnięcia. W. W. Hatfield i W. C. Newell [3] stwierdzili, że próbka wskutek gwałtownego chłodzenia jest bardzo twarda a jej obróbka mechaniczna trwa długo i powoduje grzanie się metalu, co zwiększa możliwość wydzielania się wodoru. Proponują oni wobec tego używanie wlewniczki posiadającej wewnętrzną przestrzeń zwaną co 12 mm. Po wyjęciu próbki można poszczególne kawałki odłamywać w miejscu zważenia.

G. E. Speight i R. M. Cook [4] proponują przechowywanie próbki po wyjęciu jej z wlewniczki, pod rtęcią w razie gdy nie ma możliwości natychmiastowego wykonania oznaczenia wodoru. Można wtedy zmierzyć ilość wodoru wydzielonego podczas przechowywania próbki.

Drugi typ przyrządów do pobierania próbek pozwala na zbieranie wodoru wydzielającego się podczas krzepnięcia metalu. Hatfield i Ne-



Rys. 2



Rys. 3

well [3] stosowali pobieranie próbki pod ciśnieniem nieco mniejszym od atmosferycznego, używając przyrządu przedstawionego na rys 2. Przed pobraniem próbki rura 1 jest wewnątrz starannie oczyszczona, ocynowana w dolnym końcu i wysuszona w ciągu godziny przy 150° C. Dolny koniec rury zamyka się przez przylutowanie kawałka ocynowanej folii miedzianej, unikając przy tym dostania się do środka rury nawet śladów wilgoci. Do środka rury wkłada się nieco krótszy od niej pręt 2, pasujący dobrze do wewnętrznej średnicy rury ale pozwalający na swobodny przepływ gazów między rurą i prętem. Górny koniec rury połączony jest ze szklaną rurką w kształcie T, która z jednej strony zakończona jest gumowym balonikiem 3, a z drugiej grubościenną rurką gumową zamykaną ściskaczem śrubowym 4. Przez połączenie tej rurki z pompą olejową i otwarcie ściskacza sprawdza się gazoszczelność przyrządu, następnie wypompowuje powietrze, trzykrotnie przemywa przyrząd suchym azotem i w końcu napełnia nim do osiągnięcia ciśnienia o 25 mm niższego niż atmosferyczne. Z pieca pobiera się metal ożuzłowaną łyżką, a po usunięciu z wierzchu żużła, zanurza do płynnego metalu dolny koniec przyrządu na głębokość około 25 mm. Po upływie około 4 sekund przyrząd powoli wyjmujemy, a po ostygnięciu przenosi do laboratorium dla oznaczenia wodoru w zastygniętej próbce i w gazie zamkniętym przyrządzie. Przez cały czas pobierania próbki wewnątrz przyrządu panuje ciśnienie atmosferyczne. Początkowo niższe o 25 mm ciśnienie zwiększa się wskutek ogrzewania zawartego w przyrządzie azotu i wydzielania się gazów z metalu, ale nie przekracza ciśnienia atmosferycznego dzięki możliwości zwiększania się wewnętrznej przestrzeni przyrządu przez rozszerzanie się gumowego balonika. Wskutek tego strata gazów z przyrządu lub wejście do przyrządu powietrza w czasie

Tablica III

Skład stali	Zawartość wodoru w ‰	
	w próbce pobranej przyrządem zamkniętym	w próbce pobranej przyrządem otwartym
0,07 % C	0,00160	0,00030
0,08 % C	0,00115	0,00025
0,16 % C	0,00030	0,00025
0,27 % C, 2,4 % Ni, 0,2 % V	0,00010	0,00005
0,08 % C, 0,13 % Cr, 1,8 % Ni, 0,20 % Mo	0,00045	0,00020
0,36 % C, 0,17 % Cr, 3,3 % Ni	0,00075	0,00040
0,10 % C, 0,26 % Cr, 2,3 % Ni, 0,41 % Mo	0,00025	0,00025
0,30 % C, 0,72 % Cr, 2,8 % Ni, 0,48 % Mo	0,00050	0,00015
0,42 % C, 1,20 % Cr, 1,6 % Ni, 0,38 % Mo	0,00115	0,00020
1,45 % C, 1,16 % Cr, 0,5 % Ni	0,00045	0,00040
0,15 % C, 17,1 % Cr, 2,5 % Ni	0,00140	0,00090
0,15 % C, 18,5 % Cr, 9,9 % Ni	0,00070	0,00070

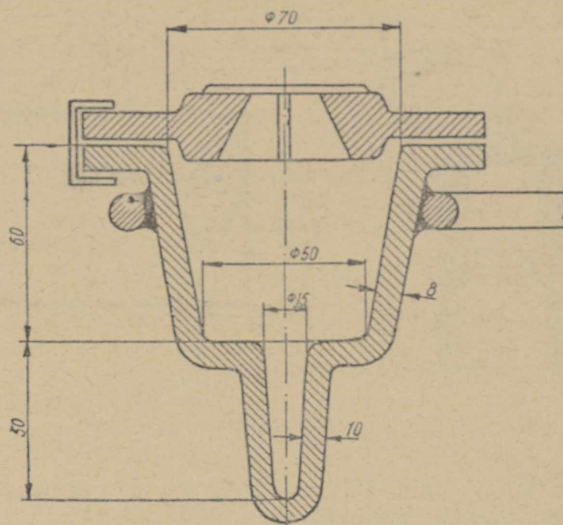
przenoszenia do laboratorium, w razie gdyby zastygnięty metal nie zamykał szczelnie dolnego końca rury, są mało prawdopodobne.

Inny rodzaj przyrządu (rys. 3) tego samego typu opracowali Speight i Cook [4]. Do starannie odtłuszczonej i wysuszonej wlewniczki 1 wlewa się łyżką płynną stal w ilości około 250 g, co zajmuje $\frac{1}{3}$ objętości wlewniczki. Następnie usuwa się lejek 2, wlewniczkę szybko zamyka stalową pokrywą 3 i zanurza do bieżącej zimnej wody aż do zastygnięcia. Stalowa pokrywa 3 połączona jest z rurą szklaną posiadającą kurek 4 i szlif 5. Kurek 4 podczas stygnięcia próbki jest zamknięty i wydzielające się gazy zbierają się w przestrzeni między powierzchnią metalu a kurkiem. Szlif 5 służy do połączenia przyrządu z aparatem do oznaczania wodoru, aby najpierw oznaczyć wodór w wydzielonych gazach, a potem po wyjęciu próbki, w zastygniętym metalu.

Zarówno badania Hatfielda i Newella, jak i Speighta i Cooka wykazały (tab. III), że przy pobieraniu próbek przyrządami otwartymi znajduje się mniejszą ilość wodoru w płynnej stali niż przy pobieraniu przyrządami zamkniętymi. Jest to zrozumiałe, ponieważ używając przyrządów otwartych nie uwzględnia się wodoru ulatniającego się podczas krzepnięcia próbki. Ilość wodoru straconego podczas krzepnięcia stali zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od szybkości chłodzenia, składu stali mającego wpływ na rozpuszczalność wodoru, szybkości dyfuzji wodoru i wewnętrznej struktury krzepnącej stali. Tak więc przyrządy zamknięte, chociaż kłopotliwsze w użyciu, nadają się lepiej do pobierania próbek do oznaczenia zawartości wodoru w płynnej stali.

Oznaczanie tlenu, wodoru i azotu w jednej próbce

W przypadkach, gdy chodzi o szybkie, jednoczesne oznaczenie tlenu i wodoru można stoso-

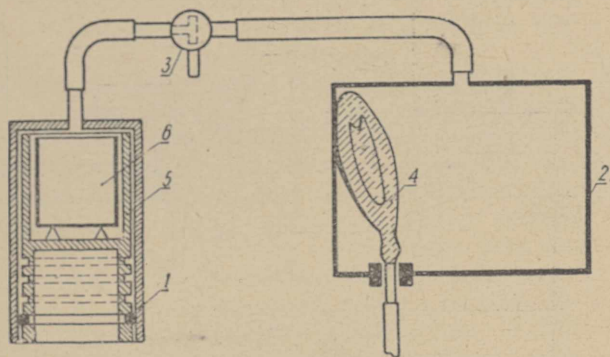


Rys. 4

wać przyrządy otwarte, uspokajając metal glinem. Do tego celu nadaje się szczególnie wlewniczka opracowana przez B. I. Jawojskiego [5] (rys. 4). Wlewniczkę wytacza się lub odlewa ze stali. W przypadku odlewania należy wewnętrzną powierzchnię mechanicznie obrobić. Żelwo, jako posiadające stosunkowo małe przewodnictwo cieplne, nie nadaje się, gdyż pożądana jest jak największa szybkość chłodzenia pobranej próbki. We wlewniczkę umieszcza się drut aluminiowy w ilości około 0,8 do 1,0 % ciężaru pobranego metalu. Drut należy rozmieścić równomiernie we wlewniczkę, a jeden jego koniec zagiąć w ten sposób, aby strumień stali wlewający się do dolnej wydłużonej części wlewniczki, napotykał na swojej drodze drut aluminiowy. Pokrywę przymocowuje się do wlewniczki za pomocą klamer. Górny otwór tak przygotowanej wlewniczki zakrywa się płytką z blachy żelaznej, przywiązanej drutem w celu zabezpieczenia przed dostaniem się do środka żużla podczas zanurzenia wlewniczki do kąpielii stalowej. Do wlewniczki przymocowany jest pręt żelazny o średnicy 12 — 15 mm i takiej długości, aby próbkę stali można było pobrać z dowolnego miejsca kąpielii. Górna, szeroka część próbki służy do oznaczenia zawartości tlenu i azotu, dolna, wydłużona część, zastygająca bardzo szybko — do oznaczenia zawartości wodoru. Jawojski sprawdzał, czy uspokajanie stali glinem ma wpływ na zawartość wodoru w zastygniętej próbce. W tym celu pobierał jednocześnie próbki dwiema wlewniczkami, przy czym tylko w jednej znajdował się drut aluminiowy. Otrzymane różnice między

Tablica IV

Próbka	Zawartość wodoru w ‰
Próbka 1 bez Al	0,00018
Próbka 1 z 1% Al	0,00020
Próbka 2 bez Al	0,00050
Próbka 2 z 1% Al	0,00056
Próbka 3 bez Al	0,00076
Próbka 3 z 1% Al	0,00068



Rys. 5

wynikami (tabl. IV) mieściły się w granicach błędów metody analizy.

W. T. Braga [6] opracował trzy typy przyrządów do pobierania próbek płynnej stali w celu oznaczenia w niej zawartości tlenu, wodoru i azotu. Zasada pobierania próbek tymi przyrządami jest ta sama, a mianowicie zbieranie gazów wydzielających się z płynnej stali podczas krzepnięcia w próżni i analiza wydzielonych gazów. Konstrukcja przyrządów jest podobną. Na rys. 5 podano konstrukcję przyrządu, który wg Bragi jest najłatwiejszy w obsłudze i daje najpewniejsze wyniki. Przyrząd składa się z dwóch części. Otwarty u dołu cylinder 1 posiada w górnym dnie otwór łączący go poprzez rurkę ze zbiornikiem gazu 2. Między cylindrem a zbiornikiem gazu znajduje się trójdrożny kurek 3 pozwalający łączyć cylinder ze zbiornikiem gazu lub cylinder z atmosferą. Zbiornik gazu posiada oprócz połączenia z cylindrem drugi otwór, poprzez który wchodzi do niego gumowy balonik 4, za pomocą którego można gazy ze zbiornika pobrać do opróżnionej pipety. Drugą część przyrządu stanowi maszynowe, toczone naczynie 5, posiadające od dołu wytoczoną przestrzeń, tak że dno naczynia znajduje się w połowie jego wysokości. W odległości około 20 mm od dolnego końca naczynie 5 posiada na zewnętrznej stronie rowek, w którym umieszczony jest gumowy krążek służący jako uszczelka. Dla ochrony gumy przed nagrzewaniem, na przestrzeni między uszczelką a dnem naczynia wycięte są trzy głębokie rowki, sięgające do połowy grubości ścianki naczynia. Wewnętrzna średnica cylindra 1 i zewnętrzna średnica naczynia 5 są dopasowane tak, że naczynie 5 stanowi rodzaj tłoka dla cylindra 1. Do naczynia 5 wstawia się blaszane naczynko 6, służące jako zbiornik metalu. Dla ochrony rurki łączącej cylinder ze zbiornikiem gazu, przed odpryskami metalu, przed górnym otworem cylindra umieszcza się płytkę metalową z rowkami na powierzchni przylegającej do dna cylindra. Rowki te umożliwiają swobodny przepływ gazów z naczynia 5 do zbiornika gazu. Przed pobraniem próbki ustawia się kurek trójdrożny w ten sposób, aby zamknąć zbiornik gazu i uzyskać połączenie cylindra z atmosferą. Za pomocą dobrej pompy opróżnia się zbiornik

gazu i umieszczony w nim gumowy balonik. Po osiągnięciu dobrej próżni wylot balonika zamyka się ściskaczem, odłącza pompę i przystępuje do pobrania próbki. Metal pobiera się z pieca łyżką i wlewa do naczynka 6. Podczas nalewania metalu naczynie 5, celem zabezpieczenia ododprysków, nakryte jest żelazną płytą z otworem ponad naczynkiem 6. Natychmiast po wlewniu metalu szybko odrzuca się zabezpieczającą płytę i na naczynie 5 nakłada cylinder. Powietrze zawarte w cylindrze uchodzi przez trójdrożny kurek do atmosfery. Natychmiast po wciśnięciu cylindra i osiągnięciu szczelności za pomocą gumowego krążka, przekręca się kurek celem połączenia naczynia ze zbiornikiem gazu. Pod działaniem próżni i wskutek stygnięcia stali gazy gwałtownie wydzielają się i przechodzą do zbiornika gazu. Po zmierzeniu ciśnienia gazów w zbiorniku pobiera się je do analizy przez dołączenie opróżnionej pipety i zwolnienie ściskacza przy gumowym baloniku. Powietrze wchodzące do balonika rozszerza go i wyciska gazy ze zbiornika do pipety. Jako zbiornik gazu może również służyć jakiejkolwiek naczynie szklane z dwiema odprowadzającymi rurkami. Gazy w takim wypadku spręża się i przeprowadza do pipety za pomocą zakwaszonej wody. Skrzepłą próbę stali w naczyniu 5 wyjmuje się i wagi. Znając ciężar próbki, objętość wydzielonych gazów (znana objętość zbiornika gazu), ich ciśnienie i temperaturę, oblicza się ilość gazów w milimetrach na 100 gramów stali. Przeprowadzona w laboratorium analiza gazów, składających się z CO_2 , CO , H_2 , CH_4 i N_2 , pozwala obliczyć zawartość tlenu, wodoru i azotu w płynnej stali. Przy oznaczaniu ilości i składu gazów należy uwzględnić powietrze pozostające częściowo w przyrządzie. Ilość powietrza można obliczyć dwoma sposobami. Pierwszy sposób polega na powtórzeniu czynności pobierania gazów dla zastygniętego ale jeszcze ogrzanego do wysokiej temperatury metalu. Przez wykonanie dużej liczby takich pomiarów dla różnych odważek metalu można wykreślić dla danego przyrządu krzywą i odczytywać z niej przy następnych próbach ilość pozostającego w przyrządzie powietrza. Drugi sposób polega na oznaczeniu ilości tlenu w gazach pobranych do analizy i przeliczeniu na ilość powietrza.

Wykonawszy dużą liczbę doświadczeń przy zastosowaniu wyżej opisanego przyrządu, W. T.

Tablica V

Nr próbki	zawartość tlenu znaleziona metodą uspokajania glinem %	Zawartość tlenu znaleziona metodą Bragi %
1	0,0146	0,0132
2	0,0131	0,0133
3	0,0160	0,0134
4	0,0065	0,0066
5	0,0122	0,0093
6	0,0249	0,0234
7	0,0099	0,0073
8	0,0066	0,0072
9	0,0061	0,0038
10	0,0048	0,0043
11	0,0075	0,0082

Braga stwierdził, że jest on wygodny podczas pracy, daje powtarzalne wyniki przy pobieraniu kilku kolejnych próbek z tej samej kąpeli oraz że zastosowanie gumowego krążka jako uszczelki nie wpływa na ilość i skład gazów zebranych w zbiorniku. Stwierdził również, pobierając jednocześnie próbki skonstruowanym przez siebie przyrządem oraz metodą uspokajania glinem, że oznaczenie zawartości tlenu z ilości CO i CO₂, znajdujących się w wydzielonych przez metal gazach, daje wyniki zgodne z oznaczeniem tlenu metodą uspokajania glinem (tabl. V).

Oznaczenie zawartości tlenu w płynnej stali metodą Bragi trwa 10 minut, oznaczenie zaś zawartości tlenu, wodoru i azotu trwa 20 minut.

Metoda ta nadaje się więc doskonale do szybkiej kontroli procesu metalurgicznego.

E. Wrześcińska

Literatura

1. T. Swinden i W. W. Stevenson. J. Iron Steel Inst., 1943, nr II, t. 148, str. 397.
2. G. E. Speight. J. Iron Steel Inst., 1948, nr III, t. 160, str. 390.
3. W. T. Hatfield i W. C. Newell. J. Iron Steel Inst., 1943, nr II, t. 148, str. 407.
4. G. E. Speight i R. M. Cook. J. Iron Steel Inst., 1948, nr III, t. 160, str. 397.
5. W. I. Jawojkij. Zaw. Łab., 1947, nr I, str. 262.
6. W. T. Braga. Zaw. Łab., 1948, nr II, str. 1052.

Kwas nadchlorowy w laboratoriach przemysłowych

Kwas nadchlorowy bezwodny o wzorze HClO₄ spotyka się w laboratoriach stosunkowo rzadko. Natomiast jego roztwory wodne 72% są dosyć często używane w zagranicznych laboratoriach zakładów przemysłowych. Roztwór wodny kwasu nadchlorowego 72% stanowi mieszaninę azeotropową, która przy ciśnieniu 760 mm słupa rtęci wrze przy temperaturze 203° C. Roztwory wodne, zawierające poniżej 72% HClO₄, są bardzo trwałe i dają się długo przechowywać przy normalnej temperaturze bez zmian.

Kwas nadchlorowy stosuje się jako rozpuszczalnik metali w analizie ilościowej, a w mieszaninie ze związkami organicznymi do polerowania elektrolitycznego metali. Według danych na podstawie długoletnich doświadczeń zarówno pracowników nauki jak i przemysłu można stwierdzić, że działanie kwasu nadchlorowego na ciała organiczne nie objawia się w sposób jednokowy i że przebieg tych reakcji może zmienić się od całkiem obojętnego do wybuchowego. Dlatego też spotyka się w literaturze fachowej opisy wybuchów w laboratoriach i zakładach przemysłowych pracujących z mieszaninami kwasu nadchlorowego z substancjami organicznymi, a zwłaszcza przy ich podgrzewaniu. W wielu razach trudno jest ustalić przyczyny wybuchu mieszanin kwasu nadchlorowego, a opisy znanych wypadków opierają się w dużej mierze na przypuszczeniach. Wypadek w Los Angeles¹ w lutym 1947 r. w fabryce powłok elektrolitycznych przy próbnym polerowaniu aluminium w kąpeli 800 litrowej, zawierającej 3 części kwasu nadchlorowego 72% i 1 część bezwodnika kwasu octowego. Gwałtowny wybuch zniszczył całkowicie budynek fabryczny, pozostawiając w miejscu naczynia lej głębokości 2,20 m i średnicy 6—7 m. Wypadek ten pozbawił życia 17 osób i ranił 158. Straty materialne oceniono na 2 miliony dolarów. Jako przyczyny wypadku ustalono:

1. Bardzo dużą koncentrację kwasu nadchlorowego (75% HClO₄, o gęstości 1,72, podczas

gdy normalnie elektrolity zawierają maksymalnie 37% HClO₄, o gęstości 1,61).

2. Nadmierne nagrzanie kąpeli z przegrzaniem w pobliżu anod (system chłodzący przestał działać podczas elektrolizy, a elektrolizy nie przerwano).

3. Obecność ciała organicznego stałego w zetknięciu z ciepłą kąpielą (w dniu wypadku wymieniono podstawki żelazne, znajdujące się w zetknięciu z roztworem, na części metalowe otoczone plastykiem).

Opierając się na szeregu doświadczeń ustalono zakres, w którym stosowanie mieszanin kwasu nadchlorowego w praktyce polerowania jest zupełnie bezpieczne; możliwość wybuchu została całkowicie wyrugowana. Mieszaniny zawierające mniej niż 55% (objętościowo) kwasu nadchlorowego nie są zdolne do wybuchu. Również poza zakresem wybuchowym znajdują się mieszaniny kwasu nadchlorowego i bezwodnika kwasu octowego poniżej gęstości 1,50, tj. poniżej 57% HClO₄. Mieszaniny te są tym mniej zdolne do eksplozji, im kwas jest mniej stężony, a stosunek bezwodnika octowego do kwasu nadchlorowego większy. Szeroko stosuje się również niskoprocentowe kąpiele kwasu nadchlorowego z alkoholem metylowym czy też etylowym do elektrolitycznego polerowania próbek metali do badań metalograficznych.

Kwas nadchlorowy 72% jest bardzo chętnie używany przez chemików w laboratoriach zagranicznych przy pracach analitycznych. Jest on doskonałym rozpuszczalnikiem metali, a zwłaszcza stali stopowych.

Przy przeprowadzeniu szeregu prób porównawczych nad zastosowaniem różnych kwasów nieorganicznych, jako odczynników odwadniających kwas krzemowy do nierozpuszczalnej krzemionki przy oznaczeniu krzemu w stalach i żeliwie, stwierdzono wysoką przewagę kwasu nadchlorowego pod tym względem nad innymi kwasami. Należy podkreślić, że odwodnienie kwasu krzemowego w jednej operacji przez odparowanie do gęstych białych dymów kwasu nadchlorowego okazało się pełniejsze niż przy odparowy-

¹ Revue de Metallurgie, zesz. 6, 1949 r.

waniu z kwasem solnym czy siarkowym. Poza tym kwas nadchlorowy działa silniej rozkładająco na różne węgliki i tym samym rozszerza zakres działania również na stale wysokostopowe. Doskonale wyniki osiągnięto metodą¹, w której stosowano rozpuszczanie próbki 5 g (zawartość krzemu 0—4%) w 50 ml kwasu nadchlorowego 72%. Wyniki są decydujące dla wszystkich typów stali z wyjątkiem stali wysokowolframowo-molibdenowych i szybko tnących. Nieznaczne ilości tytanu wytrącają się z krzemionką, są one jednak łatwo rozpuszczalne w stężonym roztworze kwasu nadchlorowego, np. krzemionka otrzymana ze stali stopowej o zawartości 1,5% tytanu nie wykazuje zanieczyszczeń, które by należało wziąć pod uwagę. Metoda oznaczenia krzemu w żeliwie i stali z użyciem kwasu nadchlorowego została wprowadzona do norm brytyjskich.

Doświadczenie wykazało również duże zalety kwasu nadchlorowego jako rozpuszczalnika stali nierdzewnych (12—20% Cr, 1% Ti 2% V) przy oznaczeniu fosforu. Dodatnie strony tej metody polegają głównie na tym, że stal nierdzewna rozpuszcza się szybko w kwasie nadchlorowym (1,54) a przy dalszym ogrzewaniu łatwo utleniają się Cr i P. Dalszy sposób przeprowadzenia analizy jest analogiczny jak przy rozpuszczaniu w kwasie azotowym. Strącanie osadu roztworem molibdenianu amonowego, w obecności tytanu i wanadu przeprowadza się w znacznie bardziej stężonym kwasie, by w ten sposób zneutralizować ich wpływ na strącanie osadu fosforomolibdenianu. Przy posługiwaniu się tą metodą kwas nadchlorowy należy sprawdzić na obecność fosforu.

Cennym ulepszeniem jest stosowanie kwasu nadchlorowego jako rozpuszczalnika stali nierdzewnych i innych stali wysokochromowych łącznie ze stalami kobaltowymi przy oznaczaniu manganu. Rozpuszczanie próbki odbywa się szybko, a kwas nadchlorowy utlenia równocześnie chrom trójwartościowy do sześciowartościowego. Dodatek chlorku amonu do wrzącego roztworu pozwala na usunięcie chromu w postaci chlorku chromylu. Po usunięciu całej zawartości chromu, mangan oznacza się jak zwykle metodą nadsiarczanową.

Postępowanie według tej metody, jako mało jeszcze znanej i u nas prawie nie stosowanej,

jest następujące: odważkę stali w ilości 0,100 g wpuszcza się do zlewki wysokiej, bez dzióbka, o pojemności 100 ml, szczelnie przykrytej szkiełkiem zegarowym i rozpuszcza się w 5 ml kwasu nadchlorowego (1,54). W nielicznych trudnych przypadkach rozpuszczanie ułatwia się przez dodanie najpierw 3 ml kwasu solnego (1,16) i 1 ml kwasu azotowego (1,42). Ogrzewa się mocno do całkowitego rozpuszczenia, przy czym kolor zielony zmienia się na pomarańczowo-czerwony w zależności od zawartości chromu. Następnie dodaje się 0,1 g chlorku amonu i usuwa szkiełko zegarowe na ½ minuty. Nakrywa się z powrotem, gdy przestaną wydzielać się brunatne dymy chlorku chromylu i ogrzewa znowu, dopóki pozostały chrom nie zostanie utleniony powtórnie a roztwór nie nabierze koloru pomarańczowo-czerwonego. Usuwa się szkiełko zegarowe i dodaje ponownie 0,1 g chlorku amonowego, ogrzewa się mocno do rozpuszczenia się chlorku i zniknięcia brunatnych dymów. Postępowanie to powtórzone trzykrotnie powinno usunąć prawie cały chrom, z wyjątkiem nieznacznej ilości, ale w niektórych specjalnych przypadkach można jeszcze raz dodać chlorku amonu. Na koniec ogrzewa się roztwór silnie przez 1—2 minut celem całkowitego usunięcia śladów chlorków. Chłodzi się roztwór i dodaje 25 ml wody destylowanej zawierającej 0,5 ml kwasu fosforowego (1,75). Następnie dodaje się parę kawałków szkła tłuczonego dla zapobieżenia gwałtownemu gotowaniu i roztwór przygotowuje się. Po dodaniu 1 ml roztworu azotanu srebra 8% wrzuca się 0,4 g nadsiarczanu amonu i gotuje 5 minut. Roztwór ochładza się i miareczkuje w sposób znany arseninem sodowym bez dodawania chlorku sodowego. Metoda ta wymaga znacznie mniej czasu do wykonania oznaczenia manganu niż metoda z usunięciem chromu przez wytrącenie tlenkiem cynku.

Jak wykazało doświadczenie, kwas nadchlorowy, stosowany jako rozpuszczalnik metali, nie wykazuje własności wybuchowych, konieczne jednak jest codzienne staranne oczyszczenie digestorium, pod którym prowadzi się prace związane z użyciem kwasu nadchlorowego. Czyszczenie digestorium ma na celu usuwanie ewentualnie tworzących się nadchloranów amonu, które posiadają własności wybuchowe.

¹ Metallurgia, t. 38, nr 228.

DZIAŁ NORMALIZACYJNY

Prace Komisji Metod Badań Chemicznych Stali PKN

Na zarządzenie CZPH w 1946 r. Hutniczy Instytut Badawczy w Gliwicach stworzył Wydział Normalizacyjny, który zorganizował Komisję Hutniczą I w skład której wchodziła Podkomisja Chemiczna. W roku 1949 Podkomisję Chemiczną przekształcono na Komisję Metod Badań Chemicznych Stali PKN o następującym składzie: dr inż. J. Ingłot—przewodniczący, mgr Chętkowski — sekretarz techn., dr J. Pizło, inż. M. Myronowicz, mgr St. Gregorczyk, mgr St. Skupiński, inż. E. Wrzesińska, dr J. Buciewicz, inż. R. Porszet, mgr K. Książek, mgr M. Truszkowski.

Zadaniem Komisji Metod Badań Chemicznych Stali jest ujednoczenie metod chemicznych przez opracowanie norm, tzn. przepisów analiz chemicznych naukowo i doświadczalnie sprawdzonych. Normy te zatwierdzone przez Władze PKN lub CZPH są podstawą, na której opierają się warunki techniczno-odbiorcze. Obowiązują one również przy analizach rozjemczych w przypadku sporu pomiędzy producentami a odbiorcą.

W celu zebrania danych do oceny każdego projektu norm wykonywano kontrolne analizy w laboratoriach instytutów badawczych i laboratoriach różnych hut.

Normy opracowane przez Komisję dotyczą analiz chemicznych następujących materiałów, wchodzących w zakres działania przemysłu hutniczego:

1. Surówka, żeliwo i stal.
2. żelazostopy.
3. Rudy, topniki.
4. żużle.

Ogółem Komisja Metod Badań Chemicznych Stali PKN od początku swego istnienia do chwili obecnej opracowała następujące projekty norm:

Wydane drukiem przez PKN

- | | | | |
|--------------|--|--------------|--|
| PN/H — 04010 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie całkowitej zawartości węgla. | PN/H — 04017 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie wolframu. |
| PN/H — 04011 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie grafitu. | PN/H — 04018 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie niklu. |
| PN/H — 04012 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie manganu. | PN/H — 04019 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie molibdenu. |
| PN/H — 04013 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie krzemu. | PN/H — 04020 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie wanadu. |
| PN/H — 04014 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie fosforu. | PN/H — 04021 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie kobaltu. |
| PN/H — 04015 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie siarki. | PN/H — 04022 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie całkowitej zawartości glinu. |
| PN/H — 04016 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie chromu. | PN/H — 04023 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie tytanu. |
| | | PN/H — 04024 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie miedzi. |
| | | PN/H — 04025 | Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie arsenu. |
| | | PN/H — 04101 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie żelaza całkowitego. |
| | | PN/H — 04102 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie żelaza dwuwartościowego. |
| | | PN/H — 04103 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie manganu. |
| | | PN/H — 04104 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie krzemionki. |
| | | PN/H — 04105 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie tlenu glinu. |
| | | PN/H — 04106 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie tlenu wapnia i magnezu. |
| | | PN/H — 04107 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie fosforu. |
| | | PN/H — 04108 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie siarki całkowitej. |
| | | PN/H — 04109 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie tlenu tytanu. |
| | | PN/H — 04110 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie ołowiu. |
| | | PN/H — 04111 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie cynku. |
| | | PN/H — 04112 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie arsenu. |
| | | PN/H — 04113 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie miedzi. |
| | | PN/H — 04114 | Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczanie chromu. |

- PN/H — 04115 Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczenie niklu.
- PN/H — 04116 Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczenie wanadu.
- PN/H — 04117 Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczenie wody związanej.
- PN/H — 04118 Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczenie dwutlenku węgla.
- PN/H — 04200 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-mangan.
- PN/H — 04201 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-krzem.
- PN/H — 04202 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-krzemo-mangan.
- PN/H — 04203 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-krzemo-glin.
- PN/H — 04204 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-krzemo-wapń.
- PN/H — 04205 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-fosfor.
- PN/H — 04206 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-chrom.
- PN/H — 04207 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-wolfram.
- PN/H — 04208 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-molibden.
- PN/H — 04210 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-tytan.
- PN/H — 04204 Żelazostopy. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy chemicznej.
- PN/H — 04131 Analiza chemiczna topników. Boksyt.
- PN/H — 04132 Analiza chemiczna topników. Kamień wapienny i dolomit.

Przesłane do krytyki ankietowej

- PN/H — 04005 Zasady stosowania fotometrii do analizy chemicznej.
- PN/H — 04132 Analiza chemiczna topników. Fluoryt.

Normy hutnicze wewnętrzne

- NH/BCh — 002 Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczenie wilgoci.
- NH/BCh — 019 Analiza chemiczna rud żelaznych. Oznaczenie straty przy prażeniu.

Poza tym opracowano normy znowelizowane w drugim wydaniu i przesłano do Biura Redakcji Norm PKN w celu zatwierdzenia:

Wysłane do Biura Redakcji Norm PKN w celu zatwierdzenia

- PN/H — 04000 Analiza chemiczna rud, topników i żużli. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy chemicznej.
- PN/H — 04001 Surówki wielkopiecowe. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy chemicznej.
- PN/H — 04170 Analiza chemiczna żużli. Żużle wielkopiecowe.
- PN/H — 04010 Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczenie całkowitej zawartości węgla (uzupełnione metodą barytową miareczkową i wagową dla niskich zawartości węgla).
- PN/H — 04011 Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczenie grafitu.
- PN/H — 04012 Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczenie manganu (uzupełnione metodą fotometryczną).
- PN/H — 04015 Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczenie siarki.
- PN/H — 04018 Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczenie niklu (uzupełnione metodami: potencjometryczną i fotometryczną).

WŚRÓD KSIĄŻEK

Analiza ilościowa i techniczna. M. Struszyński. Biblioteka techniczna. Nakładem Ministerstwa Przemysłu i Handlu. Tom. I. Str. 588. Warszawa 1947. Tom II. Str. 385. Warszawa 1948. Tom III. Str. 728. Warszawa 1950.

Jedną z największych bolączek dających się odczuwać w pracy polskich laboratoriów chemicznych w okresie międzywojennym był niemal zupełny brak podręcznika z zakresu analizy ilościowej. Dotyczyło to zarówno pracowni w wyższych czy średnich uczelniach jak i laboratoriów przemysłowych. Pracownie uczelniane ratowały się najczęściej wydawaniem skryptów opartych przeważnie na klasycznym, lecz nie uwzględniającym nowoczesnych metod podręczniku F. P. Traedwella, a laboratoria przemysłowe były zmuszone posługiwać się metodami zaczerpniętymi ze specjalnych podręczników obcych lub — co gorzej — stosować własne, tradycyjne, nierzadko błędne przepisy analityczne.

Wynikiem tego stanu rzeczy było dość powszechnie obserwowane zjawisko całkowitego braku przygotowania absolwentów szkół chemicznych do pracy w laboratoriach przemysłowych i zahamowanie postępu w zakresie metod analitycznych. Pewną poprawę przyniosła wydana przed ostatnią wojną światową „Analiza techniczna“ M. Struszyńskiego, jakkolwiek był to podręcznik przeznaczony jedynie dla pracowników szkolnych. Jest rzeczą niewątpliwą, iż przyczyną tego rodzaju braków w zakresie literatury naukowo-technicznej były trudności wydawnicze. Słabe uprzemysłowienie kraju i stosunkowo niewielka liczba laboratoriów stwarzały ryzyko związane z wydaniem takiej książki.

Ten stan rzeczy uległ gruntownej zmianie w Polsce Ludowej. Żywiłowy rozwój przemysłu, ogromny wzrost liczby studentów wyższych i średnich uczelni, nie mówiąc już o innych czynnikach, zadecydowały o konieczności możliwie szybkiego wypełnienia luki w naszym piśmiennictwie naukowo-technicznym, jaką był brak podręcznika analizy ilościowej na odpowiednim, do nowych warunków dostosowanym poziomie.

Zadania tego podjął się wybitny analityk polski prof. M. Struszyński. Jego „Analiza ilościowa i techniczna“ składa się z 3 tomów, wydanych kolejno w latach 1947, 1949 i 1950.

Tom pierwszy ma charakter ogólny. Autor omawia w nim szczegółowo zasadnicze czynności analityczne, rozpoczynając od pobierania średniej próbki i ważenia. Bardzo dokładnie rozpatrzone są czynności w analizie wagowej. W kilku rozdziałach poświęconych analizie objętościowej autor uwzględnia poza acydymetrią, alkaliometrią, manganometrią, jodometrią tudzież metodami strącania osadów, również i rzadziej stosowane metody miareczkowania oparte na uży-

ciu chlorku tytanawego oraz siarczaniu cerowego. Cennym uzupełnieniem tego tomu jest także znacznie obszerniejsze niż w innych podręcznikach analizy miarowej omówienie teorii z zakresu stosowalności indykatorów, przebiegu krzywych miareczkowania i metod oznaczania pH. W dalszych rozdziałach autor zapoznaje czytelnika z fizyko-chemicznymi metodami analizy. Rozdziały dotyczące elektroanalizy, potencjometrii, konduktometrii, kolorymetrii i fotometrii zawierają, poza opisem normalnie stosowanej aparatury oraz charakterystyki metody badań, obszernie — jak na podręcznik tego typu — wprowadzenie teoretyczne, całkowicie wystarczające do praktycznego wyzyskania danej metody. Pewne zastrzeżenia może budzić tylko zastosowanie w rozdziale o kolorymetrii rachunku różniczkowego i całkowego. Do ostatecznego sformułowania prawa Lamberta i Beera można dojść, rezygnując z wyrażania absorpcji światła jako funkcji ciągłej długości warstwy absorbującej, przez porównywanie różnych wartości absorpcji światła po przejściu przez różnej długości warstwy absorbującego ośrodka. Jakkolwiek rozdział ten przedstawia znaczne trudności dla czytelnika bez odpowiedniego przygotowania, jednakże nie podobna odmówić racji autorowi, który z punktu widzenia ścisłości matematycznej obrał tu drogę słuszną. Inne rozdziały zajmujące się metodami fizyko-chemicznymi, jak polarografia, chromatografia, spektrografia, refraktometria i in. zostały opracowane bez wnikania w szczegóły, pozwalając wszakże czytelnikowi na zorientowanie się w metodyce pracy. Pewną nowość, jeżeli chodzi o podręczniki analizy chemicznej, stanowi rozdział o metodach pomiaru temperatur. Zagadnienie to, pomijane zupełnie w podręcznikach tego typu, ma duże znaczenie dla laboratoriów posługujących się pirometrami termoelektrycznymi i optycznymi rozmaitych typów. Cennym uzupełnieniem pierwszego tomu są końcowe uwagi autora dotyczące błędów oraz dokładności analiz, które niejednemu analitykowi pozwolą uniknąć wielu pomyłek i ułatwią właściwą ocenę otrzymywanych przez niego wyników.

Tom drugi obejmuje metody oznaczania i oddzielania pierwiastków i jonów. Przy każdym z pierwiastków autor podaje kolejno opis metod, którymi można dany pierwiastek oznaczyć. Tego rodzaju układ jest bardzo odpowiedni dla analityka zastanawiającego się nad wyborem tej czy innej metody oznaczania danego składnika. Z drugiej jednak strony powstały na tym tle pewne trudności w układzie podręcznika. Tak więc na przykład szereg oznaczeń składników stali autor podaje w tekście tomu drugiego zamiast w rozdziale „Stal i surówki żelazne“ tomu trzeciego. Oznaczenie kwasu borowego i bora-

nów, zamieszczone w tomie pierwszym (str. 218), jest powtórzone w tomie drugim (str. 330). Usterki te nie przynoszą oczywiście żadnej ujemności temu drugiemu, zawierającemu wielką liczbę metod opisanych szczegółowo i wyczerpująco.

Tom trzeci poświęcony jest wyłącznie analizie technicznej. Ze względu na ogromną liczbę oznaczeń tego typu autor był zmuszony ograniczyć się do podania metod z punktu widzenia potrzeb przemysłu i gospodarki narodowej najważniejszych. Z trudności dokonania wyboru poszczególnych działów przemysłu wywiązał się on doskonale. Każde laboratorium przemysłowe znajdzie w tym tomie wiele materiału bardzo pomocnego przy rozwiązywaniu napotykanego zagadnień. Z jeszcze większą słuszością można to samo powtórzyć, gdy idzie o pracownie uczelniane. Bogactwo materiału zawartego w trzecim tomie podręcznika uniemożliwia — praktycznie biorąc — nawet pobieżne omówienie jego treści, ograniczę się więc tu jedynie do kilku uwag, które nasunęły mi się podczas zapoznawania się z treścią książki. Otóż uważam za rzecz cenną i słuszną uwzględnienie przez autora analizy wód ściekowych. W związku z rozwojem przemysłu sprawa kontroli wód ściekowych staje się jednym z ważnych zagadnień naszego życia gospodarczego. Rozdziały dotyczące analizy stali, surówki żelaznej i stopów żelaza zostały potraktowane moim zdaniem zbyt pobieżnie i nieodpowiednio pod względem układu. Wspomniałem już przy omawianiu treści tomu drugiego o typowych metodach analizy stali umieszczonych w nim zamiast w tomie trzecim, w którym znowu napotykamy szereg oznaczeń składników stali (Cr, Ni, W itd.) w rozdziale pt. „Stopy żelaza“ zamiast w rozdziale pt. „Stal i surówki żelazne“. W rozdziale tym napotykamy na pewne usterki, np. na str. 301 autor podaje sposób przepędzania gazu „przez podniesienie naczynia poziomowego do pipety z rozcieńczonym ługiem“, praktycznie niemożliwy do wykonania, gdy użyje się aparatury omówionej na sąsiedniej stronie. Na str. 329 w opisie metody oznaczania chromu w stali chromowej podano odważkę 5 g zamiast 0,5 do 1 g. Na str. 332 zamiast „chrom... oznacza się bądź roztworem siarczanu amonowo-żelazowego itd.“ powinno być „oznacza się bądź manganometrycznie itd.“

Jasną jest rzeczą, że tego rodzaju usterki nie wpływają na wartość całości podręcznika, w który autor włożył olbrzymi zasób nadzwyczaj sumiennej pracy, głębokiej wiedzy i doświadczenia. Wywiązał się on z podjętego przez siebie zadania w sposób zasługujący na najwyższe uznanie.

J. Pizło

Physical Methods in Chemical Analysis (Metody fizyczne w chemii analitycznej). W. G. Berl. Academic Press Inc. Publishers. Format A5, Tom I. Str. 664. Nowy Jork 1950. Tom II. Str. 640. Nowy Jork 1951.

Książka ta jest dziełem zbiorowym zespołu uczonych. Pierwszy jej tom zawiera następujące prace:

1. Fenomeny absorpcji przy zastosowaniu promieni X i γ (G. L. Clark).
2. Metody dyfrakcji promieni X w zastosowaniu do proszków i metali (W. L. Davidson).
3. Dyfrakcja promieni X w zastosowaniu do związków organicznych (włókien syntetycznych) (J. Howsman).
4. Dyfrakcja elektronowa (L. O. Brockway).
5. Spektrofotometria i kolorymetria (W. R. Brodger).
6. Spektrografia emisyjna (J. Sherman).
7. Spektroskopia w promieniach podczerwonych (H. H. Nielsen i R. A. Oetjen).
8. Widma ramanowskie (J. H. Hibben).
9. Badanie polaryskopowe i polarymetryczne w świetle przechodzącym (C. D. West).
10. Pomiary współczynników refrakcji (L. W. Tilton i J. K. Taylor).
11. Mikroskop elektronowy (R. D. Heidenreich).
12. Spektroskopia mas (H. W. Washburn).

Drugi tom zawiera następujące prace:

1. Polarograficzne analizy metalurgiczne. Polarometryczne miareczkowanie (J. Heyrovsky).
2. Analiza konduktometryczna (H. T. S. Britton).
3. Analiza potencjometryczna (H. A. Laitinen).
4. Elektrografia (analiza powierzchni) (H. W. Hermance i H. V. Wadlow).
5. Magnetyczne metody analiz (A. R. Kaufmann).
6. Wyznaczanie pola powierzchni ciał stałych (G. Jura).
7. Pomiary napięcia powierzchniowego (M. Dole).
8. Technika próżni w analizach (B. B. Dayton).
9. Metody analizy gazów oparte na przewodnictwie cieplnym (A. Langer).
10. Pomiary radioaktywności w zastosowaniu do analizy śladów (A. Langer).
11. Analiza statystyczna (J. Sherman).
12. Analiza chromatograficzna (W. G. Berl).

W każdym rozdziale omówione są zasady stosowanych metod, aparatura, technika pomiarów, zakres oraz czułość metod i podane przykłady stosowania tych metod.

Książka pozwala zorientować się chemikom — analitykom w kwestii celowości stosowania poszczególnych metod fizyko-chemicznych w laboratoriach bądź badawczych, bądź też przemysłowych. Jest ona jednocześnie zupełnym przeglądem stosowania współczesnych osiągnięć fizyki w chemii analitycznej, przykładem ścisłej łączności między fizyką a chemią oraz zastosowania prac teoretycznych w praktyce.

J. Buciewicz

Fotograficzskie metody koliczestwiennogo spiektralnego analiza metallow i splawow (Metody fotograficzne ilościowej analizy spektralnej metali i ich stopów). *W. K. Prokofjew*. Moskwa 1951. Tom I. Str. 368, fot. 42, rys. 92, wyk. 26, tabl. 47.

Pierwszy tom książki Prokofjewa, poświęcony przyrządom, zjawiał się na półkach księgarskich w okresie wzmożonego zainteresowania się u nas analizami spektrograficznymi. Szereg naszych laboratoriów przemysłowych, instytutów naukowych i pracowni uniwersyteckich posiada już odpowiednie wyposażenie, jednakże brak fachowców uniemożliwia należyte wykorzystanie, a często nawet i samo uruchomienie przyrządów. Książka, którą tu omawiamy, jest bardzo na czasie.

W rozdziale pierwszym autor opisuje własności optyczne spektrografów w ogóle, nawiązując stale do najbardziej charakterystycznych typów przyrządów przemysłowych ISP—22, Q—24 i najnowszego radzieckiego spektrografu kwarcowo-szklanego KS—55. Autor podał w swej książce także i zależności matematyczne i dużo danych liczbowych dotyczących tych spektrografów. Bardzo interesujące są porównania zeissowskiego Q—24 z radzieckim ISP—22. Widać z nich, że w wielu punktach charakterystyka instrumentu radzieckiego jest korzystniejsza (np. głębia ostrości obrazu wynosi w nim 0,5 zamiast 0,2 mm, a zróżnicowanie wysokości widma w zależności od długości fali jest mniejsze).

Rozdział drugi zawiera opisy spektrografów: ISP—4 — z pryzmatem sylwinowym, ISP—22 i Q—24 — kwarcowych o średniej dyspersji, ISP—22 — odmiany o optyce szklanej, KS—55 i E—492 — dużych spektrografów typu Littrowa o wymiennej optyce kwarcowej i szklanej oraz ISP—51 — trójpryzmatycznego spektrografu szklanego.

Dalej podano sposoby oświetlania szczeliny spektrografu przy użyciu soczewek sferycznych, sferocylindrycznych i cylindrycznych. Omówiono również wszelkiego rodzaju statywy do zamocowywania elektrod przy analizach pospiesznych, do próbek płaskich itd. oraz sposób ustawiania źródła światła i wyregulowania przyrządu.

Rozdział trzeci zajmuje się źródłami światła (iskra skondensowana i łuk prądu zmiennego) tudzież charakterystyką widm przez nie wzbudzanych. Następnie rozpatrzono (bardzo zresztą pobieżnie) zagadnienie elektrod.

Tom ten kończą rozdziały o mikrofotometrii linii spektralnych (z opisami mikrofotometrów radzieckich MF—1 i MF—2) i o przyrządach pomocniczych (spektroprojektory PS—18, DSP—1, mikroskop pomiarowy MIR—12, komparator IZA—2).

Szczególną wartość ma w książce Prokofjewa nowe ujęcie zasad budowy i działania spektrografów. Wprawdzie optyczną stronę spektro-

grafów zajmował się już Sawyer, znaczenie jego podręcznika („Experimental Spectroscopy“) jest jednak stosunkowo małe, gdyż ujmuje on zagadnienie zbyt ogólnikowo.

Tom II będzie zawierał metodykę analiz spektrograficznych.

Metal Spectroscopy. (Spektroskopia metali). *F. Twyman*. Londyn 1951. Str. 569, fot. 44, mikrofot. 6, rys. 79, wyk. 17, tabl. 28.

„Metal Spectroscopy“ jest poprawionym i rozszerzonym wydaniem książki pt. „Spectrographic Analysis of Metals and Alloys“ wydanej w 1941 r., która zyskała sobie popularność jako podstawowy podręcznik w danej dziedzinie wiedzy technicznej. Poza ustępami stanowiącymi wstęp do analizy spektralnej, autor omówił w pierwszym wydaniu najważniejsze metody analityczne dotyczące metali i stopów różnego typu. I właśnie te rozdziały, uzupełnione wcale poważną bibliografią, zadecydowały o znaczeniu podręcznika nie tylko jako elementarza spektroskopii metali, lecz również jako pewnego rodzaju kalendara spektrograficznego. Autor zerwał tu z tradycyjnym zwyczajem umieszczania w podręcznikach tablic liczbowych, z których nikt nie korzysta, podał natomiast opis konkretnych metod analitycznych.

W dzisiejszym ujęciu tematu F. Twyman poszedł dalej po tej samej linii, znacznie rozszerzywszy dział metod analitycznych, przereferowawszy szereg rozdziałów i dostawszy kilka nowych. Dalszą nowością jest przekazanie opracowania pewnych zagadnień specjalistom w danej dziedzinie. Niewątpliwie podnosi to wybitnie wartość podręcznika, który wzbogacił się o autorytatywne wypowiedzi na temat takich specjalności, jak kwantometri, analiza substancji o wysokiej czystości, analiza absorpcyjna i analiza spektralna rentgenowska.

Napisany z dużą swadą rozdział o historii spektroskopii przeszedł do nowego wydania bez zmian, prócz wprowadzenia portretów nestorów spektroskopii z Newtonem na czele. To samo dotyczy rozdziałów o teorii widm atomowych.

Omawiając aparaturę autor zmienił do pewnego stopnia swój niegdyś negatywny stosunek do instrumentów z siatką dyfrakcyjną.

Wprowadzony został nowy rozdział zawierający przegląd różnych typów spektrografów produkowanych na świecie, lecz pominięto zupełnie instrumenty radzieckie. Ustęp o mikrofotometrach wzbogacono opisem wielu nowoczesnych urządzeń, jak mikrofotometr porównawczy rejestrujący oraz wahliwy, kreślący profil linii spektralnej na ekranie oscylografu katodowego.

Więcej miejsca poświęcono sprawie wywołania płyt fotograficznych, scharakteryzowano różne metody cechowania emulsji i wspomniano o wykresach suwakowych.

Nowy rozdział o zastosowaniu metod elektro- nowych (absorpcjometria, spektrometria pozafioletowa i podczerwona), o analizach mieszanin węglowych i zjawisku Ramana wykacza

poza ramy tematu określone w tytule podręcznika.

Szeroko omówiono źródła światła. Zagadnienie elektrod i rozmaitych postaci próbek wyodrębniono w osobny rozdział.

Po opisanu techniki wykonywania spektrogramów jakościowych tudzież sposobów ich interpretowania, autor dokonuje krótkiego przeglądu tablic linii spektralnych oraz atlasów widm i przechodzi do szczegółowej dyskusji różnych sposobów przeprowadzania analiz spektrograficznych, jak badanie roztworów w iskrze, prasowanie syntetycznych pastylek, iskra podwójna (bliźniacza), sektor logarytmiczny, łuk perelkowy, metoda całkowitej energii i wiele innych. Jest to właśnie szereg notatek z pokrewnych oryginalnych publikacji innych autorów. Rozdział ten kończy się ustępem o analizach gazów.

Dalej omówiono ogólnie możliwości i ograniczenia tudzież zastosowania analizy spektrochemicznej w różnych dziedzinach nauki i techniki, jak metalurgia, geologia i kopalnictwo rud i minerałów, badanie tkanek roślinnych i zwierzęcych, sztuka, archeologia i kryminologia, badanie odczynników organicznych. Wprowadzono ponadto przegląd prac o typowych zastosowaniach analizy spektralnej do badań minerałów, materiałów biologicznych, żywności, trucizn i różnych substancji przemysłowych.

Następny rozdział stanowi przegląd spektrochemicznych metod analitycznych, które zdały swój egzamin w praktyce przemysłowej w Wielkiej Brytanii. To bardzo wartościowe opracowanie zostało w porównaniu z poprzednim wydaniem znacznie rozszerzone i liczy obecnie 171 stronik druku. Rozpoczyna się ono omówieniem rozplanowania przemysłowej pracowni spektrograficznej, po czym następuje systematyczny przegląd metod dla glinu, kadmu, miedzi, złota, stali, żeliwa, ołowiu, manganu, niklu, platynowców, srebra, cyny i stopów lutowniczych, uranu i plutonu, cynku oraz materiałów wysokiej czystości w ogóle. Autorami poszczególnych ustępów są specjaliści w zakresie analiz danych materiałów.

Osobny rozdział poświęcony jest rentgenowskiej analizie spektralnej. Interesujące jest zestawienie współczesnych kierunków rozwoju aparatury spektrochemicznej.

Książkę zamykają: dodatek o analizie chromatograficznej i definicje jednostek.

Całość tworzy podręcznik wysokiej klasy mogący się wybornie przydać analitykom związanym z hutnictwem i przemysłem metalowym.

W. Klimecki

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej.

Dr Antoni Basiński, profesor Uniwersytetu imienia Mikołaja Kopernika w Toruniu. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1950. Format A5, str. VIII + 512, rys. 9, cena 25 zł.

Treść. Prawa gazów doskonałych. — Gęstość, objętość właściwa, prawo addytywności. — Załamanie cząsteczkowe i atomowe. — napięcie powierzchniowe, energia powierzchniowa, stopień asocjacji. — Ciepło przemiany. — Druga zasada termodynamiki. — Prawo Kirchhoffa. — Prawo Clausiusa. — Ciśnienie osmotyczne. — Prawo Raoula. — Statyka chemiczna. — Trzecia zasada termodynamiki. — Prawo podziału Nernsta. — Kinetyka chemiczna. — Przewodnictwo elektrolityczne. — Prawo rozcieńczeń Ostwalda. — Iloczyn aktywności i iloczyn rozpuszczalności. — Hydroliza. — Siły elektrobodźcze. — Energia swobodna i potencjał termodynamiczny. — Równanie Gibbsa - Helmholtza. — Równanie van der Waalsa. — Obliczenia stechiometryczne. — Promieniotwórczość ciał.

Ukazanie się drugiego, poprawionego i uzupełnionego wydania podręcznika prof. Basińskiego (pierwsze wydanie wyszło w Warszawie w 1935 r., lecz niemal cały jego nakład uległ zniszczeniu) było bardzo na czasie, jest to bowiem książka ogromnie potrzebna i brak jej dawał się u nas obecnie silnie odczuwać. Zawiera ona materiał naukowy oparty na zagadnieniach konkretnych, zaczerpniętych z różnych dziedzin chemii i obejmuje doskonale opracowaną część teoretyczną oraz liczne zadania (rozwiązane i nierozwiązane) z odpowiedziami. Podręcznik ten przeznaczony jest do użytku osób studiujących chemię w politechnikach lub uniwersytetach. Będzie on stanowił dla nich wielką pomoc.

W książce rażą: gdzieś niedługo niewłaściwe słownictwo, np. „spółczynnik skutku użytecznego“ (powinno być po prostu „sprawność“, nie zaś „wydajność“, jak pisze w numerze 7 „Problemów“ z 1951 r. recenzent tej książki podpisany inicjałami J. H.), i „siła elektrobodźcza“ (zamiast „elektromotoryczna“), „waga“ (zamiast „ciężar“), nieprawidłowa pisownia, np. „prawo Avogadry“ (zamiast „Avogadra“), „równanie Gibbs-Helmholtza“ (zamiast „Gibbsa-Helmholtza“) i „prawo Boyle-Mariotte'a“ (wystarczy „Boyle'a“), niezręcznie sformułowana nazwa „trzecia zasada termodynamiki Nernsta“ (zamiast „trzecia zasada termodynamiki“ lub „zasada Nernsta“), niepotrzebnie stosowana forma „joule'ów“ (zamiast „dżulów“) i inne drobniaczki, nie przynoszące zresztą żadnej zgola ujmą całości tego prawdziwie wartościowego dzieła.

J. Chmielowski

RÓŻNE

Rola filmów instruktażowo-szkoleniowych w podniesieniu poziomu fachowego pracowników produkcyjnych

W szkoleniu zawodowym można rozróżnić dwa uzupełniające się sposoby zwiększania i utrwalania wiedzy uczniów: wykład teoretyczny i praktykę. Pierwszy opiera się na wykładach i literaturze fachowej, drugi na odpowiednich ćwiczeniach.

Na pograniczu tych sposobów znajduje się film instruktażowo-szkoleniowy, który jednoczy w sobie do pewnego stopnia właściwości zarówno wykładu teoretycznego jak praktyki.

Wykład teoretyczny lub lektura literatury fachowej rzadko działają na wyobraźnię ucznia. Operując zespołami logicznie uporządkowanych pojęć apelują przede wszystkim do intelektu i na ogół nie wywołują w świadomości ucznia obrazów, któreby mogły pozostawiać ślady emocjonalne lub zespoły obrazowych skojarzeń ułatwiających zapamiętanie wykładanej teorii. Nawet rysunki techniczne odgrywające w szkoleniu zawodowym tak wielką rolę są zbyt schematyczne i umowne, by mogły przemawiać do wyobraźni.

Tutaj więc film ze swym wiernym odzwierciedleniem wyglądu objaśnianych zjawisk jest nieocenioną pomocą dla wykładowcy. Dzięki niemu abstrakcyjne schematy napędzają się w świadomości ucznia treścią obrazową, która zarówno wyjaśnia je dokładniej jak i utrwała w pamięci.

Oczywiście sam wykład teoretyczny nie wyczerpuje szkolenia. Uzupełnia je praktyka. Otóż i tutaj film stanowi jej cenne uzupełnienie. Najwszechstronniejsza praktyka musi się z natury rzeczy odbywać w postaci faz oddzielonych od siebie pewnymi okresami czasu. Zapoznając się z pewnym zespołem maszyn produkcyjnych uczeń najpierw zapoznaje się i pracuje przy jednej, po pewnym czasie przy drugiej itd. i dopiero sam musi w pamięci powiązać swe doświadczenia z poszczególnymi fazami szkolenia, by objąć całość danego odcinka produkcji. Nie zawsze jest to łatwe.

Film łączy te fazy w kilkunastuminutowym okresie czasu pozwalając uczniowi łatwo objąć wzrokiem całość zagadnienia.

Poza tym podkreśla typowe i istotne cechy działania poszczególnych ogniw procesu produkcyjnego, na które uczeń w praktyce nie zawsze zwróci dostatecznie dokładną uwagę. Wreszcie obiektyw filmowy potrafi pokazać pewne zjawiska, których w normalnych warunkach praktyki w ogóle nie można dostrzec, a które w należyтым poznaniu danego zagadnienia technicznego odgrywają niejednokrotnie zasadniczą rolę.

Te właściwości czynią z filmu instruktażowo-szkoleniowego niezwykle cenną pomoc naukową

oraz środek do podniesienia kwalifikacji pracowników produkcyjnych. Dlatego też Komitet Postępu Technicznego uchwałą z dnia 5. 2. 52 r. dotyczącą zapewnienia racjonalnego rozwoju filmu instruktażowo-szkoleniowego dla potrzeb życia gospodarczego zapoczątkował produkcję wspomnianych filmów w kraju, a tym samym umożliwił przeprowadzenie szkolenia przez film.

W chwili obecnej znajduje się w rozpowszechnieniu około 30 filmów produkcji krajowej i 60 filmów zagranicznych obejmujących najważniejsze dziedziny naszego życia gospodarczego.

Z dziedziny hutnictwa w ścisłym znaczeniu, filmów na razie nie ma. Są jedynie filmy z dziedziny odlewnictwa („Formierstwo i odlewnictwo“, „Odlewnictwo brązowe“ i „Formowanie wzornikowe“) oraz kilkanaście filmów z dziedziny obróbki metali i mechaniki.

Departament Techniki PKPG w piśmie okólnym nr 28 z dnia 19. 12. 51 r. znak TE8-7-11 podał wskazówki dotyczące korzystania z filmów instruktażowo-szkoleniowych i organizacji ich wypożyczania i wyświetlania.

Przeprowadzeniem akcji szkolenia przy pomocy filmów powinny się zająć w zakładach pracy Kluby Racjonalizacji i Techniki, referenci szkoleniowi i dyrekcje techniczne.

Chociaż filmy instruktażowo-szkoleniowe są przeważnie interesujące i atrakcyjne, zawarte w nich elementy szkoleniowe nie przenikną dostatecznie głęboko do świadomości widza i nie utrwalą się w jego pamięci bez dodatkowego ich omówienia przez instruktora-wykładowcę. Dotyczy to zwłaszcza filmów niemych wymagających dodatkowo szczegółowego wyjaśnienia akcji filmu, którego w filmach dźwiękowych udziela speaker. Przy nich rola instruktora-wykładowcy polega na udzieleniu dodatkowych wyjaśnień, nawiązania akcji filmu do konkretnych zagadnień produkcyjnych danego zakładu oraz do przeprowadzenia i kierowania dyskusją na temat filmu.

Dla umożliwienia instruktorowi wcześniejszego obejrzenia filmów w celu przygotowania się do objaśnień znajdują się w Okręgowych Zarządach Kin i Oddziałach Centrali Wynajmu Filmów sale projekcyjne, w których organizowane są pokazy filmów.

Wszystkie kopie filmów instruktażowo-szkoleniowych znajdują się w ekspozyturach Centrali Wynajmu Filmów mieszczących się we wszystkich miastach wojewódzkich. Podajemy adresy ekspozytur najdogodniejszych z powodu swego położenia do obsłużenia zakładów przemysłu hutniczego: Katowice, ul. Mikulczyce 4a,

tel. 51-64, Opole, ul. Ozimska 49, tel. 30-99, Wrocław, ul. Pomorska 17, tel. 68-40, Kraków, ul. Garncarska 1, tel. 549-39, Szczecin, ul. Wojska Polskiego 2, tel. 75-02 i Kielce, ul. Sienkiewicza 33.

Ekspozytury te wypożyczają kopie filmów wszystkim zakładom pracy i szkołom zawodowym za opłatą ustaloną cennikiem, przy czym zamówienia należy składać do 20 każdego miesiąca na miesiąc następny. W zamówieniach trzeba podać tytuł filmów, które zakład chce wypożyczyć oraz dokładny czas wyświetlania filmów.

Ceny za wypożyczenie filmów 16 mm są następujące:

1. kopie filmowe dźwiękowe, czarno-białe — 10 zł na 1 dobę za każdy akt,
2. kopie filmowe nieme, czarno-białe — 8 zł na 1 dobę za każdy akt.

Ponadto można za pośrednictwem Centrali Wynajmu Filmów w Warszawie, ul. Marszałkowska 56, wynająć filmy do pełnego zgrania. Opłata wynosi wówczas za każdy akt filmu dźwiękowego 2400.— zł a niemego 1200.— zł.

Zakłady pracy nie posiadające projektorów filmowych mogą wypożyczać projektory z filmem i obsługą w Okręgowych Zarządach Kin.

Zamówienie należy składać do 20 każdego miesiąca na miesiąc następny; powinno ono zawierać oznaczenie daty, godziny i miejsca projekcji oraz tytuł wyświetlanych filmów.

Opłata za wyświetlanie filmu 16 mm niemego wynosi 45.— zł a dźwiękowego 90.— zł.

Podajemy adresy Okręgowych Zarządów Kin, które mogą zainteresować zakłady przemysłu hutniczego: Katowice, ul. Kochanowskiego 10, tel. 349-51, Opole, ul. Stalina 31, Wrocław, ul. Bogusławskiego 14, tel. 32-21, Kraków, ul. Smoleńska 2, tel. 59-261, Kielce, ul. 1 Maja 45 i Szczecin, ul. Batorego 3, tel. 54-91.

Państwo Ludowe doceniając ważną rolę filmu instruktażowo-szkoleniowego w podnoszeniu poziomu fachowego pracowników produkcyjnych przewiduje w Planie 6-letnim zaopatrzenie wszystkich większych zakładów i szkół zawodowych w wąskotaśmowe projektory filmowe.

Zanim to nastąpi, zorganizowano wyżej opisanym sposobem udostępnienia tych filmów zakładom produkcyjnym i szkołom zawodowym, które niewątpliwie skorzystają z możliwości pogłębienia wiedzy technicznej swych pracowników lub uczniów.

Mgr A. Ligocki

Do Czytelników

Zawiadamiamy naszych Czytelników, że prenumeratę „Hutnika“ można zamówić w PPK „Ruch“ Dział Prenumeraty Katowice, ul. 3 Maja 23 w terminach na 15 dni przed rozpoczęciem okresu prenumeraty. Prenumerata kwartalna normalna wynosi 27 zł; ulgowa kwartalna 13,50 zł. Do korzystania z prenumeraty ulgowej uprawnieni są:

1. Członkowie Stowarzyszeń Inżynierów i Techników zrzeszonych w NOT przy abonowaniu zbiorowym przez Oddziały Stowarzyszeń Inżynierów i Techników i przy dokonaniu wpłat do Oddziału Stowarzyszenia.
2. Studenci wyższych uczelni przy abonowaniu zbiorowym i wpłacie prenumeraty przez Koła Naukowe.

Równocześnie wyjaśniamy, iż prenumeratę ulgową można również zamawiać na okres kwartalny nie jak poprzednio, na okres półroczny. Przedpłatę prenumeraty należy przekazać do PPK „Ruch“ konto PKO III-12000/110.

Artykuły drukowane w Hutniku są wyrazem indywidualnych poglądów autorów, które nie zawsze pokrywają się z zapatrywaniami Redakcji lub Wydawcy

WYDAWCA: PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE. REDAGUJE KOMITET REDAKCYJNY. REDAKTOR NACZELNY: INŻ. T. MALKIEWICZ. SEKRETARZ REDAKCJI: MIRANDA CIACIUCHOWA. CZŁONKOWIE KOMITETU REDAKCYJNEGO: INŻ. JANUSZ CHMIEŁOWSKI, MGR STANISŁAW OLEŃSKI, INŻ. TADEUSZ PALMRICH, INŻ. STANISŁAW PRZEGALIŃSKI, INŻ. STEFAN WRÓBLEWSKI.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

polecają książki z zakresu hutnictwa, mechaniki, metaloznawstwa i dziedzin pokrewnych

- ANDREJEW L., SOBCZYK Z.: Obsługa urządzeń pomocniczych w walcowniach, 1951, str. 60, zł 6.—
- AZAROW A.: Automatyzacja obróbki na tokarkach, tłum. z ros. K. Ukielski, 1951, str. 122, zł 15.—
- BŁAŻEWSKI S.: Wytrzymałość materiałów, 1951, str. 331, zł 28.—
- BUJŁOW A.: Zasady budowy aparatów elektrycznych, 1951, str. 402, zł 90.—
- CELIKOW A.: Projektowanie i budowa walcowni, tłum. z ros. W. Nowakowski i Z. Kubski, 1951, str. 500, zł 60.—
- Dobór kół zmianowych. Pomocnicze tablice liczbowe.** (praca zbiorowa), tłum. z niem. E. Zieleniewski, 1951, str. 206, zł 13.50
- GIERDZIEJEWSKI K.: Kurs odlewnictwa. Materiały formierskie i ich przeróbka w odlewniach, wyd. II, 1950, str. 306, zł 28.—
- GOSTIEW W.: Kontrola techniczna i zwalczanie braków w przemyśle maszynowym, tłum. z ros. S. Kowalczyk, 1951, str. 76, zł 4.—
- GOTLIB A.: Nagrzew dmuchu i zużycie koksu przy wytopie surówki w wielkim piecu, tłum. z ros. E. Mazanek, 1951, str. 180, zł 26.50.
- GULIAJEW G.: Organizacja stanowiska roboczego w fabrykach budowy maszyn, tłum. z ros. H. Kalisz, 1951, str. 118, zł 10.—
- GURFINKIEL M.: Poradnik piecowego mechanicznych pieców pirytowych, tłum. z ros. L. Winczakiewicz, 1951, str. 52, zł 5.50.
- HOARE W. E.: Cynowanie na gorąco, tłum. z ang. K. Tarnowski, 1951, str. 152, zł 15.—
- HOLTMANN W.: Otrzymywanie cynku metodą destylacji, tłum. z niem. Z. Syrczyński, 1950, str. 140, zł 15.—
- JASNOGORODSKI I.: Ogrzewanie metali i stopów w elektrolizie, tłum. z ros. W. Chitruk, 1951, str. 124, zł 20.50
- KIEFFER R., HOTOP W.: Metalurgia proszków i materiały spiekane, tłum. z niem. W. Rutkowski, 1951, str. 448, zł 65.—
- KRASAWCEW N.: Poradnik dla ładowaczy wielkiego pieca, tłum. z ros. A. Czechowicz, 1951, str. 83, zł 11.—
- LEWIS W. R.: Lutowanie miękkie, tłum. z ang. K. Tarnowski, 1951, str. 128, zł 10.50.
- LUBAŃ A.: Badanie procesu wielkopiecowego, tłum. z ros. Z. Corradini, 1951, str. 212, zł 30.—
- ŁAPIŃSKI J.: Metalizacja natryskowa (instrukcja), część II — Wykonanie, 1951, str. 120, zł 18.—
- MAZANEK E.: Obsługa wielkiego pieca, 1950, str. 339, zł 105.—
- MOSZYŃSKI W.: Wykład elementów maszyn, część I — Połączenia, wyd. II, 1951, str. 440, zł 32.—, część II — Łożyskowanie, wyd. II, 1951, str. 328, zł 30.—, część III — Napędy, wyd. II, 1951, str. 342, zł 28.—
- MURSKI C.: Uzbrojenie walców i oprowadnice, 1951, str. 96, zł 27.—
- PALMGREN A.: Łożyska toczne, tłum. z ang. J. Babiński, 1951, str. 238, zł 26.—
- PEŁCZYŃSKI T., SYPNIEWSKI R.: Metaloznawstwo, wyd. II, 1951, str. 196, zł 7.—
- PILARCZYK J.: Kurs spawania elektrycznego (w pytaniach i odpowiedziach) 1951, str. 123, zł 7.—
- PRZEGALIŃSKI S.: Katalog stali konstrukcyjnych, 1951, str. 131, zł 16.50
- PUFAL Z.: Spawanie miedzi, mosiądzu i brązu, 1951, str. 90, zł 10.—
- RADZWICKI K.: Zapobieganie awariom w stalowniach martenowskich, 1950, str. 40, zł 7.—
- ROMANOWSKI W.: Tłoczenie wielotaktowe, 1951, str. 108, zł 23.—
- ROSENBERG S.: Technologia materiałów ogniotrwałych, 1951, str. 136, zł 21.—
- SCHNEIDER M.: Ciągnięcie stali, 1951, str. 224, zł 35.—
- SMIRIAGIN A., SZPAGIN A.: Stopy cynowe i ich stopy zamiennie, tłum. z ros. B. Dobrzyński, 1951, str. 96, zł 10.—
- SZUPP B.: Podręcznik spawania acetylenowego, wyd. II, 1951, str. 341, zł 22.—
- SZYMBORSKI W.: Materiały wysokoogniotrwałe, 1951, str. 130, zł 26.—
- TIURIENKOW N.: Brykietowanie rud, tłum. z ros. St. Wróblewski, 1951, str. 159, zł 32.80.
- TROSKOŁAŃSKI A.: Hydromechanika techniczna, tom I. Hydromechanika racjonalna, 1951, str. 352, zł 40.—
- Zasadowy proces wytapiania stali w piecu martenowskim**, (praca zbiorowa), tłum. z ang. T. Mazanek, St. Skrzyszowski i J. Takliński, 1951, str. 547, zł 70.—

R Ó Z N E

- DOBROWOLSKI Z.: Każdy może i powinien korzystać z dokumentacji naukowo-technicznej, 1951, str. 61, zł 3.—
- NIEBRÓJ S.: Rażenia elektryczne, 1951, str. 123, zł 16.50.
- Oszczędna gospodarka węglem (praca zbiorowa), 1951, str. 339, zł 38.—
- PIETKIEWICZ K., LULINIECKI A.: Poradnik mistrza, tłum. z ros. S. Albrycht, 1951, str. 94, zł 12.20
- SZARGUT J.: Racjonalne spalanie węgla, 1951, str. 28, zł 2.—
- SKIBICKI W.: Słownik techniczny rosyjsko-polski (zawiera około 27 000 pojęć z najważniejszych dziedzin techniki), 1951, str. 450, zł 41.—