

Koncentrací výroby, využitím strojů a mechanismů byla zlevněna výroba. Po provedené měnové reformě jsou ceny léčiv mnohem levnější než před válkou. Tabulka jasně ukazuje, o co levnější vyrábí socialistický průmysl proti výrobě soukromokapitalistické.

Průměrně se pohybují ceny léčiv běžných druhů asi ve výši jedné třetiny cen předválečných.

ELCHEMOGRAFICKÝ VÝZKUM PASIVITY A KOROSE KOVŮ

VÁCLAV ČUPR

Ústav teoretické a fyzikální chemie Masarykovy university v Brně

V elektrochemické laboratoři se často mohou vyskytnout měření proudové intenzity současně s potenciálem polarisované elektrody a s potenciálem téže elektrody bezprostředně po přerušení polarisujícího proudu. Do popředí zájmu se dostaly v naší laboratoři i korosní otázky, které úzce souvisejí s pasivitou kovů [1]. Pasivní a korosní zjevy pozorované na kovech a na jejich slitinách lze výstižně vykládat elektrochemickým nazíráním podloženým pokusy a měřeními příslušných elektrochemických veličin. Totéž platí také pro třídění korosních pochodů a zkušebních úkonů z oboru povrchové úpravy a ochrany kovů [2].

K naznačeným účelům jsme v naší laboratoři postupně vybudovali zařízení, nazvané elchemograf, neboť jím zachycujeme nebo sledujeme elektrochemické pochody plynulým fotografickým zápisem [3].

Se zřetelem na možnost plynulých zápisů hodnot elektrochemických veličin, jakož i na volbu polarisačních podmínek lze našeho zařízení použít k objektivnímu studiu v čisté elektrochemii, na př. k hlubšímu pohledu do polarisace elektrod, ke studiu jejich vratnosti a nevratnosti, nebo dále v použité elektrochemii, na př. k hledání vhodných podmínek pro katodické nebo anodické pochody atd. Přitom nemalou výhodou se tu ukáže volitelnost polarisační doby nebo měření potenciálů elektrod v bezproudovém stavu, které vede k stanovení přechodných odporů na elektrodách atd.

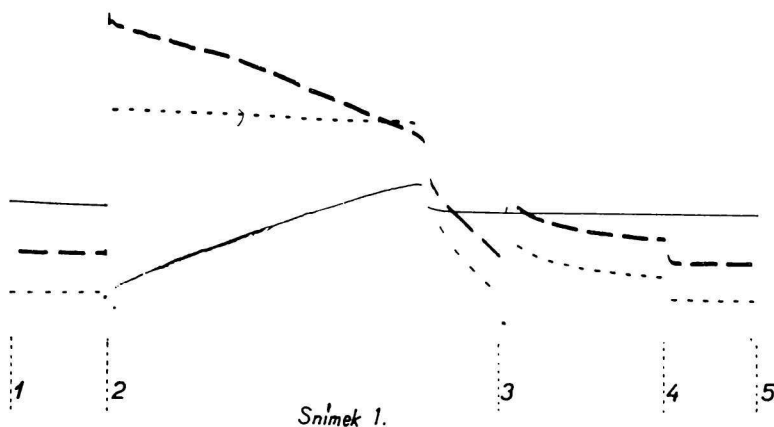
Jak jsme již výše uvedli, naše měření spočívá v současném zápisu polarisující intenzity i a potenciálu studované elektrody při její polarisaci e_i , jakož i potenciálu e_0 téže elektrody bezprostředně po vyřazení polarisace pomocí přerušovače speciální konstrukce.

Naše fotografické snímky, které v dalším označujeme jako elchemogramy, představují tedy časovou změnu potenciálů a proudové intenzity, jejichž hodnoty jsou zaznamenávány na osu pořadnic, kdežto na osu úseček je nanášen čas anebo jemu úměrná změna vnějšího napětí, vyvolávajícího změny

měřených veličin. Přitom je nutné zdůraznit, že zapisovaná intenzita je průměrnou hodnotou a závislou na poměru doby zapojení a doby přerušení proudu. Přesto však za použití příslušného číselného faktoru, daného konstrukcí přerušovače, je možné nalézt skutečnou intenzitu, procházející elektrodou v intervalu polarisace, která je rozhodující pro studium závislosti polarisačního rozdílu elektrody na procházející proudové intenzitě.

V dalším uvádíme několik našich elchemografických záznamů.

I. *Snímky 1 a 2* jsme vzali z našeho studia pasivity chromu, v němž jsme sledovali potenciál e_i (čárkované křivky), potenciál e_o (tečkované křivky) a intenzitu i (plné křivky). Šlo o dvě chromové elektrody, z nichž jedna měla povrch $0,64 \text{ cm}^2$ (*snímek 1*) a druhá povrch $0,2 \text{ cm}^2$ (*snímek 2*). Měření bylo provedeno při 20°C v $0,2$ normálním roztoku kyseliny sírové. Za pomocnou elektrodu E sloužila platinová elektroda o ploše 30 cm^2 pokrytá platinovou černí, a za vztažnou elektrodu E_k nasycená kalomelová elektroda. Oba snímky lze rozvrhnout v jednotlivé úseky: úsek 1—2: záznam nulových poloh proudové intenzity a obou potenciálů; úsek 2—3: záznam polarisace elektrody za použití přerušovače. Až k nulové hodnotě intenzity jde o katodickou polarisaci, od ní směrem k větším pořadnicím jde o anodickou polarisaci; úsek 3—4: záznam časové změny obou potenciálů po vyrazení vnějšího polarisujícího proudu; úsek 4—5: záznam nulových poloh. Ze *snímku 1* lze vyčíst toto:



a) Z úseku 1—2 je vidět, že potenciál e_o zůstává prakticky na hodnotě, která odpovídá potenciálu aktivního, t. j. rozpouštějícího se chromu ve smyslu iontové reakce:



To se děje tak dlouho, až začne zkoumanou elektrodou procházet proud takové intenzity, že dojde k její pasivaci, neboli k jejímu přechodu z aktivního stavu do pasivního stavu.

b) Pasivace chromové elektrody se projeví nejen náhlou změnou potenciálu e_o k hodnotám pozitivnějším, nýbrž také obdobnou změnou potenciálu e_i a současným poklesem proudové intenzity téměř na nulu, poněvadž elektrodou v pasivním stavu neprochází prakticky žádný proud.

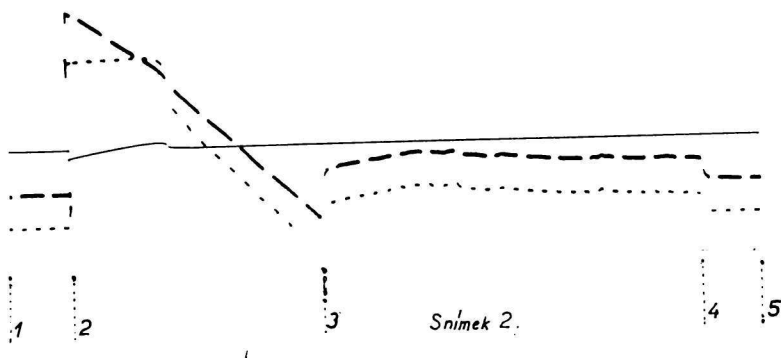
e) Pokles proudové intenzity při pasivaci elektrody lze vyložit takto: Poněvadž v aktivním stavu elektrody proud míří převážně do pórů povlaku, tedy přes malý odpor (W_p)_{akt} a v pasivním stavu téže elektrody k povlaku přes nepoměrně větší odpor (W_s)_{pas}, musí se pasivace studované elektrody projevit při daném vnějším napětí značným poklesem polarisující proudové intenzity.

d) Pomalou změnu potenciálu e_i před dosažením pasivace chromové elektrody lze vyložit Ohmovým napětím iW , které se přiřazuje k měřenému potenciálu e_o , a to podle přibližného vztahu:

$$e_i = e_o + iW.$$

Z něho je možné nalézt odpor W , s nímž musíme počítat na rozhraní aktivní chromové elektrody a použitého elektrolytu.

e) Po přerušení vnějšího polarisačního napětí chromová elektroda se snaží přejít do aktivního stavu, avšak jen částečně, neboť zředěná kyselina sírová použitá jako elektrolyt nenaruší pasivující povlak do té míry, aby se odkryla dostatečně veliká plocha kovového chromu. Po nastavší pasivaci může tedy dojít k uskutečnění různých potenciálů a může se dokonce stát, že v úseku 3—4 dojde k ustavení pozitivnějších potenciálů, než kterých bylo dosaženo při předcházející anodické pasivaci. To lze vysvětlit tím, že vytváření povlaků pokračuje i po přerušení anodické polarisace, což je zcela možné, vzniká-li povlak z přesycených roztoků.



Snímek 2 uvádíme jako doklad vlivu rozlehlosti chromové elektrody na průběh pasivace chromu, k čemuž poznamenáváme toto:

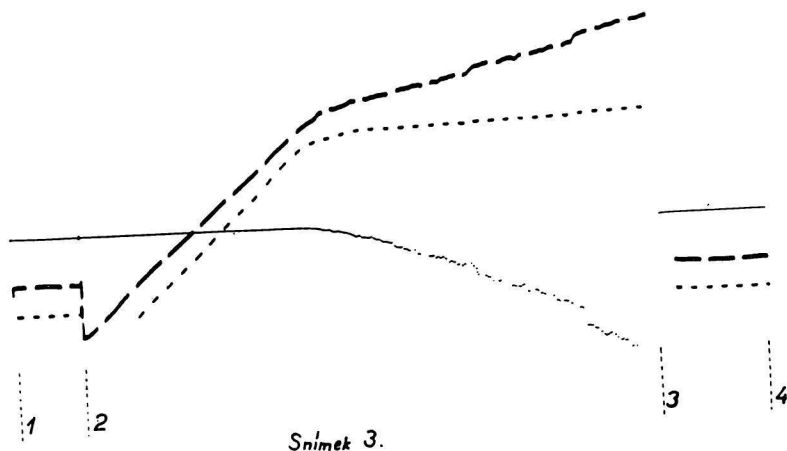
a) Menší elektrody se pasivují snadněji, jak patrné z nižší hodnoty proudové intenzity, která vyvolává pasivaci.

b) Při pasivaci malých elektrod dochází k méně výraznějším potenciálovým změnám, zvláště v průběhu potenciálu e_i , který by samotný nemohl být v tomto případě kritériem pro pasivaci.

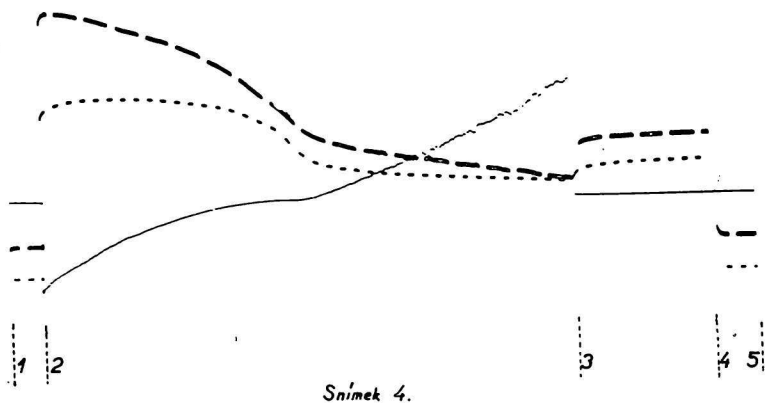
Vliv velikosti studovaných elektrod se často přehlíží tím, že se na nich při pasivaci uvažuje proudová intenzita. V pasivních a korozních zjevech to jistě není správné, neboť elektrochemické chování menších elektrod doznává výraznější změny, než je tomu pro týž plošný přírůstek pokrytý u elektrod rozlehlejších. Jinými slovy na menších elektrodách změna odporu při polarisaci má za následek výraznější stavové proměny.

II. *Snímek 3* zachycuje aktivaci chromové elektrody o ploše 0,64 cm² v 0,2-normálním roztoku kyseliny sírové. Po záznamu nulových poloh v úseku 1—2 je v dalším úseku zachycen průběh katodické polarisace. Aktivace použité chromové elektrody se zde pro-

jeví vzrůstem proudové intenzity za současného dosažení prakticky konstantního potenciálu aktivního chromu. Po nastalé aktivaci potenciál e_i se začíná rozlišovat od potenciálu e_0 , poněvadž Ohmovo napětí iW se zřetelem na rostoucí proudovou intenzitu nabývá k tomu dostatečných hodnot. Vzrůst polarisující intenzity po nastavší aktivaci lze vysvětlit obdobně jako pokles intenzity při pasivaci.



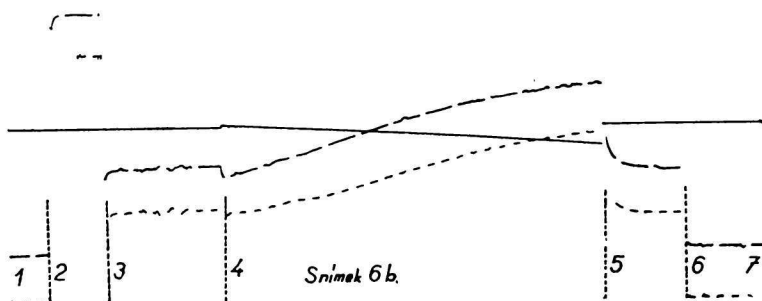
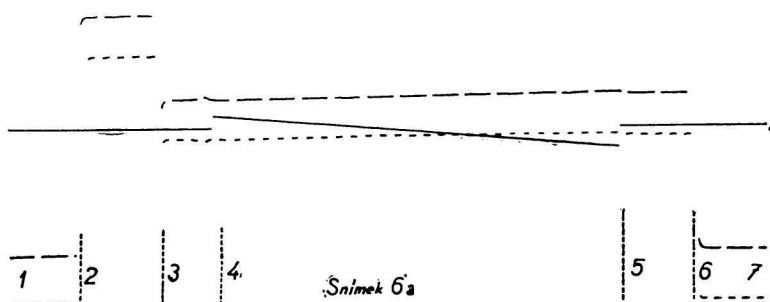
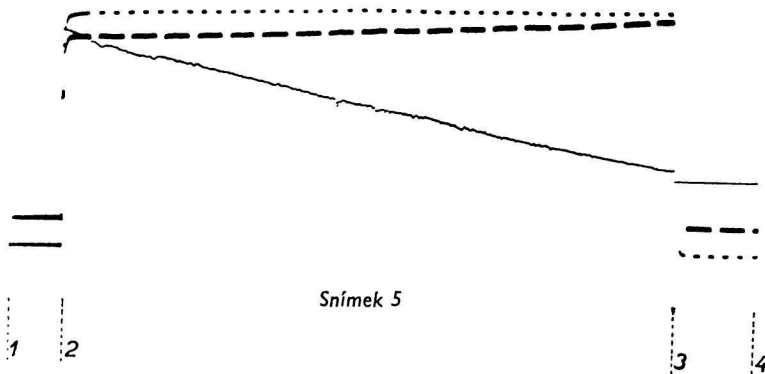
III. Snímek 4 se vztahuje na průběh anodické polarisace cínové elektrody o ploše $0,94 \text{ cm}^2$ za obdobných podmínek jako u chromové elektrody. V úseku 1—2 jde jako obvykle o záznam nulových poloh. Na rozdíl od chromových elektrod pasivace cínu se prozrazuje v úseku 2—3 jen pomalými změnami, i když patrnými, zvláště na průběhu



potenciálu e_0 . Rozdílné pasivační chování obou kovů je také patrné z průběhu proudové intenzity. V úseku 3—4 jsou zachyceny potenciály po přerušení vnější polarisace a v úseku 4—5 všechny nulové polohy. Není pochyby o tom, že bychom vhodnou volbou velikosti cínové elektrody mohli dosáhnout výraznějších změn elektrochemických veličin při pasivaci, a to z důvodů, které jsme uvedli u chromových elektrod.

IV. *Snímek 5* je ukázkou polarisace zinkové elektrody o ploše 22 cm² v 5% roztoku síranu zinečnatého. Po zakreslení nulových poloh jde při lineárně s časem proměnné intenzitě o záznam potenciálu e_0 , který zůstává konstantní, a potenciálu e_i , který se zřetelem na Ohmovo napětí se příslušně mění. Je vidět, že i na velikých zinkových elektrodách není možné oba potenciály ztotožnit.

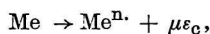
V. *Snímky 6a, b* ukazují elektrochemické chování železných elektrod a těžých elektrod fosfátované. V úseku 1—2, resp. 6—7 jsou zakresleny nulové polohy, kdežto v úseku 2—3, resp. 3—4 napětí normálního článku. V úseku 3—4 jsou vyznačeny hodnoty potenciálů obou elektrod v bezproudovém stavu vztažené k potenciálu kalomelové elektrody. Jak patrně,



upravené železo vykazuje pozitivnější potenciál než železo neupravené fosfatisací. V úseku 4—5 za vnější polarisace se rovněž projeví rozdíl mezi oběma elektrodami. Železo v použitém elektrolytu se chová jako kovová elektroda v aktivním stavu, kdežto železo fosfátované se za týchž podmínek chová jako elektroda v pasivním stavu. Při přerušení vnější polarisace jsou v úseku 5—6 naznačeny potenciály elektrod v bezproudovém stavu. Zde je naznačena možnost elchemografických zkoušek ochranných chemických povlaků na kovech, zvláště když se k nim podle jejich povahy vyhledá vhodný roztok.

Uvedenými snímky nejsou zdaleka vyčerpány všechny možnosti elchemografické aparatury. Připomeňme si tu možnost zpomalených zápisů elektrochemických veličin trvajících až několik dnů nebo současné srovnávání několika elektrod atd., kteréžto úkony nevyžadují žádného dohledu, a to při uskuetečňování vždy týchž pokusných a zkušebních podmínek.

K závěru našeho článku zbývá nám ještě odůvodnit náš nynější postup pro výzkum korose. Jak bylo patrné, vycházíme při něm vlastně ze studia pasivity kovů, která je v prokazatelné a přímé souvislosti s jejich korosí. Můžeme totiž zhruba tvrdit, že kov za daných okolností koroduje, je-li v aktivním stavu, t. j. když jsou na něm podmínky nejen k elektrochemické reakci



nýbrž také podmínky k následným reakcím, vedoucím ke konečným zplodinám korose. Dále můžeme říci, že pátráním po podmínkách, určujících a udržujících pasivní stav kovů, hledáme vlastně současně také podmínky, za nichž kov může čelit nějakému korosně účinnému prostředí.

Za míru korosní odolnosti anebo povrchově upraveného kovu lze použít mimo jiné na př. hodnot proudové intensity, nutné v daném prostředí k vybavení kovu z pasivního stavu nebo i obráceně, neboť čím snadněji v uvažovaném prostředí kov přechází do pasivního stavu, tím více se nám může jevit korosivně odolnější za týchž podmínek. Vedle intensity to může být i sledování jakékoliv jiné elektrochemické veličiny, kterou lze uvést ve vztah s pasivním chováním kovu a tím také s jeho korosí.

Je pochopitelné, že k dostatečně reprodukovatelným výsledkům je možné dojít nejen za dodržení stálých pokusných podmínek, nýbrž také za dodržení týchž vnějších zásahů vedoucích k elektrochemickým změnám, jimiž vykládáme korosi. A to je možné jedině automatisací celého pokusného a měrného zařízení, jak se o to právě snažíme elchemografickou cestou.

Souhrn

Bylo vyloženo a odůvodněno měrné uspořádání, umožňující zachycení a sledování elektrochemických pochodů plynulým fotografickým zápisem. Děje se tak za použití přerušovače zvláštní konstrukce, které za pomoci ostatního pomocného zařízení vedlo k zápisům polarisující intensity a poten-

ciálu studované elektrody při její polarisaci, jakož i potenciálu bezprostředně po přerušení polarisace.

Naše fotografické snímky, které označujeme jako elchemogramy, představují časovou změnu potenciálu a proudové intensity, jejichž hodnoty jsou zaznamenávány na osu pořadnic, kdežto na osu úseček je značen čas anebo jemu úměrná změna vnějšího napětí. Intenzita odečtená od našich zápisů je průměrnou hodnotou, závislou na poměru doby zapojení a přerušení proudu.

Na důkaz použitelnosti popsaného elchemografu jsme uvedli několik našich záznamů z oboru pasivity chromu a cínu v kyselém prostředí a z oboru fosfatizace železa.

ЭЛХЕМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ И ПАССИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

ВАЦЛАВ ЧУПР

Кафедра теоретической и физической химии естественного факультета
Масарикова университета в Брно

Выводы

Была изложена и обоснована измерительная установка, дающая возможность улавливания и наблюдения электрохимических процессов при помощи непрерывной фотографической регистрации. Это осуществляется при применении реле особенной конструкции, которое при помощи остального приспособления ведет к регистрации поляризационной силы и потенциала исследуемого электрода при его поляризации, подобно как и потенциала непосредственно после прекращения поляризации.

Наши фотосъемки, которые носят название элхемограмм, представляют собой временное изменение потенциала и силы тока, значения которых откладываются на оси ординат в то время как на оси абсцисс откладывается время или пропорциональное ему изменение внешнего напряжения. Сила тока, отсчитанная при наших записях, является средней величиной в зависимости от соотношения времени включения и прерывания тока.

В качестве доказательства применения описанного элхемографа мы привели несколько наших записей из области пассивности хрома и олова в кислой среде и из области фосфатирования железа.

ELCHEMOGRAPHISCHE ERFORSCHUNG DER PASSIVITÄT UND KORROSION VON METALLEN

VÁCLAV ČUPR

Institut für theoretische und physikalische Chemie an der Masaryk-Universität in Brno

Zusammenfassung

Es wurde erläutert und begründet eine Messvorrichtung, welche die Erfassung und Verfolgung elektrochemischer Vorgänge durch kontinuierliche photographische Aufzeichnung ermöglicht.

Dies erfolgt unter Zuhilfenahme eines Unterbrechers besonderer Konstruktion, die mittels der übrigen Hilfseinrichtungen die Aufzeichnung der polarisierenden Strominten-

sitäten und des Potenciales der untersuchten Elektrode bei ihrer Polarisierung, ebenso auch des Potenciales unmittelbar nach Unterbrechung der Polarisierung, vornimmt.

Die Photoaufnahmen, die vom Autor Elchemogramme genannt werden, stellen die zeitbedingten Veränderungen des Potenciales und der Stromintensitäten dar, deren Werte auf die Ordinate aufgetragen werden, während auf der Abszisse die Zeit, gegebenenfalls die ihr proportionale Änderung der äusseren Spannung verzeichnet wird.

Die abgelesene Stromintensität dieser Aufzeichnungen stellt einen Mittelwert dar, welcher abhängig ist vom Verhältnis der Stromeinschaltungs- und unterbrechungszeit.

Zum Nachweis der Verwendbarkeit der beschriebenen elchemographischen Vorrichtung werden einige Aufzeichnungen aus dem Gebiete der Passivität des Chroms und Zinns im sauren Medium, sowie aus dem Gebiete der Phosphatierung von Eisen, angeführt.

In die Redaktion eingelangt den 10. V. 1954

LITERATURA

1. Čupr V., Chem. Listy 35, 130, 145 (1941).
Korrosion und Metallschutz 15, 241 (1941); 16, 10 (1940); 17, 98 (1941). Chem. Listy 35, 281, 310 (1941); Z. Elektrochem. 43, 42 (1937). Spisy přírodovědecké fakulty M. U., č. 253 (1938).
2. Čupr V., Chem. Listy 32, 268 (1938); Chem. Zvesti 5, 587 (1951).
3. Čupr V., Spisy přírodovědecké fakulty M. U., č. 349, řada E 6 (1953).

Došlo do redakcie 10. V. 1954

ROZPUSTNOSTĚ TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU V NIEKTORÝCH ORGANICKÝCH ROZPŮŠŤADLÁCH

MILAN LAZÁR

Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave

Rozpustnost trifluórchlóretylénu v rade rozpŮšťadiel (benzén, metylbenzén, 1,3-dimetylbenzén, 1,3,5-trimetylbenzén, nitrobenzén, acetofenón, dibutyl-ftalát, butylacetát, α -fluórnaftalén, chloroform, tetrachlórmétán, trichlóretylén, tetrachlóretylén, pentachlóretán, 1,2-dichlóretán, 1,2-difluór-1,1,2,2-tetrachlóretán, 1,1,2,2-tetrabrómetán) bola určovaná metódou, založenou na nasycovaní tečúceho kvapalinového filmu rozpŮšťadla trifluórchlóretylénom a na meraní pohlteneho objemu plynu. Princípy uvedenej metódy boli opísané pre stanovenie rozpustnosti metánu, etánu a dusíka vo vode [1] a vinylchloridu v tetrahydrofuráne, dimetylformamide, 1,2-dichlóretáne a metylcyklohexáne [2].