

А. М. ДЫМОВ

# ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

(КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ)

*МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ*

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебника для студентов  
высших технических учебных заведений СССР*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»  
Москва 1964

## АННОТАЦИЯ

В книге рассматриваются химические и физико-химические методы определения содержания некоторых основных компонентов железных сплавов.

Учебник предназначен для студентов металлургических и политехнических институтов, химических факультетов университетов дневного и заочного обучения и специальных химических техникумов. Книга может быть полезна педагогам по аналитической химии и работникам лабораторий металлургических и машиностроительных заводов.

---

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> . . . . .	9
<b>Глава I. Углерод</b> . . . . .	16
<b>A. Методы определения общего содержания углерода.</b> . . . .	16
1. <b>Общая часть</b> . . . . .	16
2. <b>Специальная часть</b> . . . . .	17
<b>Обзор методов определения общего содержания углерода</b> .	19
<b>Абсорбционно-газообъемный (волюмометрический) метод</b>	19
<b>Газообменный полумикрометод по способу низкотемпературной конденсации и последующего фракционного испарения</b> . . . . .	21
<b>Абсорбционно-весовой метод</b> . . . . .	22
<b>Абсорбционно-весовой метод с мокрым способом окисления</b> . . . . .	23
<b>Объемные (баритовый и др.) методы</b> . . . . .	24
<b>Физико-химические методы</b> . . . . .	25
<b>Колориметрический метод (Эггерца)</b> . . . . .	27
<b>Магнито-электрический метод</b> . . . . .	28
3. <b>Практическая часть</b> . . . . .	31
<b>Определение общего содержания углерода абсорбционно-газообъемным методом</b> . . . . .	31
4. <b>Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы</b> . . . . .	51
5. <b>Допустимые расхождения (отклонения) для результатов определения общего содержания углерода</b> . . . . .	52
<b>B. Методы определения содержания графита и углерода отжига («свободного» углерода)</b> . . . . .	53
1. <b>Общая часть</b> . . . . .	53
2. <b>Специальная часть. Обзор методов определения содержания свободного углерода (графита, углерода отжига)</b> . . . . .	54
3. <b>Практическая часть</b> . . . . .	55
<b>Определение содержания свободного углерода (графита, углерода отжига) абсорбционно-газообъемным методом</b> . . . . .	55
4. <b>Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы, относящиеся к определению содержания свободного углерода (графита и углерода отжига)</b> . . . . .	59
<b>Глава II. Сера</b> . . . . .	62
1. <b>Общая часть</b> . . . . .	62

2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания серы	63
Объемные методы определения сжиганием навески сплава в атмосфере кислорода (выделение серы в виде двуокси $\text{SO}_2$ )	63
Определение выделением серы в виде сероводорода $\text{H}_2\text{S}$	68
Определение окислением серы в серниую кислоту и взвешиванием в виде сернокислого бария $\text{BaSO}_4$	71
Колориметрические методы определения	74
Физико-химические методы определения	76
3. Практическая часть	76
Определение содержания серы сжиганием навески в атмосфере кислорода с йодометрическим окончанием	76
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы	84
<b>Глава III. Фосфор</b>	<b>85</b>
1. Общая часть	85
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания фосфора	86
Объемные методы	90
Весовые методы	92
Определение фосфора в виде фосфорномолибденовокислого аммония или фосфорномолибденового ангидридов	92
Определение фосфора в виде молибдата свинца	93
Определение фосфора в виде фосфорномагнеговой соли	93
Оксихиноловый метод	94
Колориметрические (фотометрические) методы	94
3. Практическая часть	98
Определение содержания фосфора объемным щелочным методом	98
Определение содержания фосфора в отсутствие вольфрама, циркония, титана, ниобия	100
Определение содержания фосфора в присутствии мешающих элементов W, Zr, Ti, Nb, Ta, Si, V, As, (схемы определений)	107
Определение содержания фосфора колориметрическим методом	111
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы	115
<b>Глава IV. Кремний</b>	<b>116</b>
1. Общая часть	116
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания кремния	116
Весовые методы определения	118
Колориметрические методы определения	125
Объемные методы определения	129
Физические методы определения	129
3. Практическая часть	130
Определение содержания кремния весовым сернокислотным методом	130

Колориметрический метод определения содержания кремния . . . . .	136
Определение по желтой окраске фосфорномолибденовой гетерополикислоты . . . . .	136
Определение по окраске фосфорномолибденовой сини	138
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы . . . . .	140
<b>Глава V. Марганец . . . . .</b>	<b>141</b>
1. Общая часть . . . . .	141
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания марганца . . . . .	142
Объемные окислительно-восстановительные методы . . . . .	143
Весовые методы . . . . .	151
Колориметрические методы . . . . .	152
3. Практическая часть . . . . .	154
Определение содержания марганца персульфатно (серебряным) — арсенитным методом . . . . .	154
Определение при содержании хрома менее 2% . . . . .	154
Определение при содержании хрома более 2% . . . . .	157
Определение содержания марганца висмутатно-арсенитно-нитритным и висмутатно-феррометрическим методами	159
Определение содержания марганца перманганатно-пирофосфатным (потенциометрическим) методом . . . . .	164
Фотоколориметрический персульфатно-серебряный метод определения содержания марганца . . . . .	166
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы . . . . .	168
<b>Глава VI. Хром . . . . .</b>	<b>171</b>
1. Общая часть . . . . .	171
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания хрома . . . . .	171
Объемные окислительно-восстановительные методы . . . . .	172
Окисление хрома марганцевокислым калием в кислой среде (перманганатный метод окисления) . . . . .	177
Окисление хрома марганцевокислым калием в щелочной среде (йодометрическое окончание анализа)	177
Окисление хрома перекисью натрия или перекисью водорода . . . . .	179
Окисление хрома хлорной кислотой . . . . .	180
Комплексо(но)метрический метод . . . . .	181
Весовые методы . . . . .	181
Колориметрические методы . . . . .	182
3. Практическая часть . . . . .	184
Определение содержания хрома персульфатно-(серебряным)-феррометрическим методом . . . . .	184
Потенциометрический персульфатно-серебряный метод определения содержания хрома в отсутствии ванадия	190

Определение содержания хрома перманганатно-ферро- метрическим методом (окисление хрома марганцево- кислым калием в кислой среде) . . . . .	191
Определение содержания хрома колориметрическим ме- тодом при помощи дифенилкарбазида . . . . .	191
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пере- счетные факторы . . . . .	195

**Глава VII. Ванадий** . . . . . 197

1. Общая часть . . . . .	197
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержа- ния ванадия . . . . .	197
Объемные окислительно-восстановительные методы	200
Весовые методы . . . . .	205
Колориметрические методы . . . . .	206
3. Практическая часть . . . . .	209
Спектрофотометрический метод определения ванадия при содержании его до 2—3% . . . . .	209
Определение содержания ванадия перманганатно-ферро- метрическим и хрома—персульфатно-(серебряным)- феррометрическим полумикрометодом (из общей на- вески) . . . . .	212
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пе- рсчетные факторы . . . . .	217

**Глава VIII. Молибден** . . . . . 219

1. Общая часть . . . . .	219
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания молибдена . . . . .	220
Хроматографический метод отделения молибдена . . . . .	224
Весовые методы . . . . .	225
Объемные методы . . . . .	228
Колориметрические методы . . . . .	232
3. Практическая часть . . . . .	235
Определение содержания молибдена весовым методом — осаждением $\alpha$ -бензоинноксिमом (купроном) . . . . .	235
Определение содержания молибдена амперометрическим (полярометрическим) методом при отсутствии ванадия	238
Определение содержания молибдена колориметрическим роданидным методом . . . . .	242
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пере- счетные факторы . . . . .	246

<b>Глава IX. Никель</b>	248
1. Общая часть	248
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания никеля	248
Весовые методы	249
Объемные методы	252
Колориметрические методы	255
Электрохимические методы	256
3. Практическая часть	258
Определение содержания никеля весовым методом (реактивом Чугаева — диметилглюксимом)	258
Определение содержания никеля колориметрическим (визуальным или фотоколориметрическим) методом	264
Определение содержания никеля полярографическим методом	267
Определение в присутствии кобальта	267
Определение в отсутствие кобальта	269
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы	271
<b>Глава X. Вольфрам</b>	272
1. Общая часть	272
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания вольфрама	272
Весовые методы	273
Объемные методы	279
Колориметрические методы	280
Физико-химические методы	282
3. Практическая часть	283
Определение содержания вольфрама в ферровольфраме (весовой метод с роданином Б)	283
Определение содержания вольфрама объемным щелочным методом	286
Определение содержания вольфрама колориметрическим методом в виде роданидного комплекса	290
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы	291
<b>Глава XI. Медь</b>	293
1. Общая часть	293
2. Специальная часть. Обзор методов определения содержания меди	293

3. Практическая часть . . . . .	296
Электровесовой метод определения содержания меди	296
Спектрофотометрический метод определения содержания меди дитилдитиокарбаматом при содержании ее до 0,2—0,3% . . . . .	298
4. Некоторые физические, физико-химические величины и пересчетные факторы . . . . .	300
Приложения . . . . .	302
Общие указания к выполнению анализа . . . . .	302
Инструкция по измерению светопропускания (оптической плотности) растворов на спектрофотометре модели СФ-4 . . . . .	306
Инструкция по измерению оптической плотности (светопропускания) раствора на дифференциальном фотокolorиметре модели ФЭК-М . . . . .	315
Правила посылки металлических проб в лабораторию на химический анализ . . . . .	317
Некоторые правила по технике безопасности при работе в химических аналитических лабораториях . . . . .	318
Новая единица шкалы атомных весов элементов . . . . .	321
Литература . . . . .	324

## ВВЕДЕНИЕ

Декабрьский (1963 г.) и февральский (1964 г.) Пленумы ЦК КПСС приняли исторические решения и конкретные планы дальнейшего широкого развития химизации всех отраслей народного хозяйства и особенно по интенсификации на этой основе сельскохозяйственного производства в нашей стране.

В непосредственной связи с поставленными задачами находится вопрос о развитии и углублении химических знаний на всех ступенях средне-технического и инженерного образования.

Среди многих отраслей химических дисциплин одно из важных мест принадлежат *Аналитической химии* и ее разделу — «*Техническому анализу*». Издание настоящего учебника имеет целью дать студентам металлургических, политехнических институтов и химических факультетов университетов, в том числе и заочных, а также учащимся химических техникумов, готовящих кадры для металлургической и машиностроительной промышленности, учебное руководство, соответствующее программе по дисциплине «Технический Анализ».

В данном учебнике приведен материал лишь одного раздела программы по Техническому Анализу, а именно «Анализ железных сплавов».

Разделы «*Анализ руд*» и «*Анализ металлургических шлаков*» автором будут приведены в другом издании. Книга автора «Технический анализ руд и металлов», вышедшая в 1949 г., пятым изданием, по своему объему значительно превышает вузовскую программу и может служить учебным пособием по этой дисциплине.

Технический анализ является третьим, заключительным разделом дисциплины *Аналитическая химия* и изучается студентами соответствующих специальностей на III или IV году обучения. Два первых раздела «*Качественный анализ*» и «*Количественный анализ*» изучаются на II курсе и представляют общенаучную часть аналитической химии.

Теоретический и практический (лабораторный) материал этих двух разделов является обычно общим для вузов различного профиля; лишь в отдельных случаях стремление отразить направление данного вуза или факультета осуществляется заменой в учебных программах одних химических элементов дру-

гими, более близкими интересам данной специальности. Однако этим не изменяется основная задача Качественного и Количественного анализов дать студентам необходимый объем теоретических и практических знаний в подготовке их к Техническому анализу, к умению выполнить комплекс лабораторных экспериментов, в том числе с применением современных прецизионных приборов, необходимых для проведения анализа сложного по составу материала. Не менее существенной целью является также приобретение навыков к последующему самостоятельному пользованию специальной литературой в этой области.

Следует отметить, что при изучении Качественного и Количественного анализа студентам для лабораторного исследования даются растворы (реже в сухом виде) той или иной индивидуальной соли или их смеси и лишь в отдельных случаях (обычно для зачетной задачи) даются материалы природного или промышленного происхождения.

Технический анализ (называемый также «Специальный анализ») имеет своей целью научить студентов практическим методам анализа, применяемым химическими лабораториями рудников, металлургических, машиностроительных заводов и научно-исследовательских институтов в их повседневной работе по осуществлению контроля за химическим составом многообразных материалов, потребляемых и производимых заводами черной металлургии, при использовании новых видов сырья и при разработке новых технологических процессов.

Технический анализ представляет собой общинженерную дисциплину, в которой изучение методов анализа производственных материалов в учебном процессе органически связывается с вопросами контроля процесса плавки, с влиянием определяемого элемента на свойства материала, с возможными формами (*фазами*) состояния элемента в исследуемом объекте и методами для раздельного определения содержания каждой из этих фаз (так называемый *фазовый* или *рациональный анализ*), с оценкой качества анализируемого материала (его *сорта, марки*) на основе полученных студентом результатов анализа, с оценкой качества [правильности (воспроизводимости), точности] самих этих результатов на основе имеющихся допусков и контрольных данных, представляемых *стандартными образцами* (эталоном).

Рассмотрение этих вопросов координируется с инженерной подготовкой, которую получают студенты ко времени прохождения Технического анализа (III, IV курсы), что конкретизирует теоретическое и практическое значение этой химической дисциплины в осуществлении инженерно-технических задач металлургической и машиностроительной промышленности и подчеркивает их научно-производственную связь.

В руководстве рассматриваются методы определения содержания в железных сплавах (чугунах, сталях, ферросплавах) одиннадцати элементов: *углерода (общего и графита), серы,*

*фосфора, кремния, марганца, хрома, ванадия, молибдена, никеля, вольфрама и меди.*

В отношении общехимических и аналитических свойств названные элементы являются достаточно типичными представителями многих других элементов, встречающихся в железных сплавах.

Эти элементы представляют почти  $\frac{2}{3}$  наименований компонентов железных сплавов, повседневно определяемых в химических лабораториях заводов черной металлургии и машиностроения, и свыше  $\frac{1}{3}$  наименований, если учесть и те элементы, определение содержания которых в названных сплавах проводится менее систематично, т. е. не носит *массового (поточного)* характера.

Попутно с изучением методов определения содержания представленных в руководстве одиннадцати элементов получают необходимое освещение (характеристику) различные аналитические свойства ряда других присутствующих в анализируемом сплаве *«сопутствующих»* элементов, связанные с их влиянием на определение содержания заданного элемента, с рассмотрением различных способов их отделения и др.

Вследствие этого студент получает необходимый объем дополнительных сведений, относящихся к аналитической химии многих других элементов, содержащихся в железных сплавах.

При изложении методов определения содержания приведенных в руководстве элементов (см. *«Специальную часть»* при каждом элементе) автор считал основной задачей осветить наиболее полно, в пределах, доступных ограниченному объему книги, *химико-аналитические свойства* этих элементов, на которых основывается и *химическая сущность* самих методов и всего процесса выполнения анализа. Это диктуется следующими положениями.

Во-первых, не только химические (так называемые классические), но и большинство физико-химических методов анализа на протяжении всего процесса (*«хода»*) их выполнения, начиная с разложения (растворения, сплавления) навески материала, используют химико-аналитические реакции. Лишь завершающая стадия анализа (нередко носящая больше характер технической операции), полученного одним и тем же химико-аналитическим путем раствора сплава может быть выполнена *визуальным* способом, например «обычным» титрованием (в том числе с применением химических индикаторов), что будет являться примером чисто *химического метода*, или *кондуктометрическим, потенциометрическим, амперометрическим* и др. способами титрования, что явится примером *«физико-химического (так называемого «инструментального»)* метода.

То же можно отметить, сопоставляя между собой с этой стороны *визуальные* и *фотоэлектрические* колориметрические (фотометрические) методы анализа и др.

Такое же большое насыщение чисто химическими процессами имеют и многие другие физико-химические методы анализа, в том числе электрохимические методы: например, *электролиз («внешний», «внутренний», с ртутным катодом), полярография, хроматография* и ряд других методов, где химическая подготовка материала занимает значительную часть общего времени, требуемого для выполнения анализа. Особенно это относится к тем случаям, когда возникает необходимость провести предварительное отделение *мешающих* элементов. Однако если соответствующий физико-химический метод, в отличие от химического, позволяет произвести определение содержания элемента, не прибегая к его отделению, и к другим предварительным аналитическим операциям, то он окажется более быстро выполнимым, и в принципе более точным.

Конечно, приведенные положения не отражают принципиальных различий этих двух групп методов анализа, заключающихся в тех стехиометрически протекающих изменениях физико-химических параметров системы (анализируемого раствора), которые позволяют применить в одном случае химическую, а в другом случае физико-химическую индикацию (например, для установления эквивалентной точки титрования — в одних случаях использовать *индикатор-реактив*, а в других случаях *индикатор — инструмент* или же по выбору тот или другой; различие может быть заложено и в самом преднамеренно избранном, основном процессе для выполнения анализа (например, определение содержания никеля можно выполнить химическим — весовым или объемным методами с реактивом Чугаева или физико-химическим — фотоколориметрическим методом с тем же реактивом, или же полярографическим методом); однако во всех случаях необходима часто различная химическая подготовка раствора анализируемого сплава.

Приведенные примеры имеют целью показать значение химической сущности основной группы физико-химических методов, получивших применение при контроле химического состава материалов металлургического производства и подтвердить необходимость достаточного освещения *«химизма»* методов для изучения ее студентами при прохождении Технического анализа. Это позволит им в дальнейшей практической работе критически оценивать и сознательно выбирать как химические, так и физико-химические и другие методы, что во многом зависит от конкретных условий, в том числе от массовости (поточности) анализов, от требований к срочности (скорости) их выполнения, от содержания определяемых элементов, от технического оснащения лабораторий.

Отмечая значение химических методов анализа и их тесную взаимосвязь с физико-химическими методами, необходимо подчеркнуть, что последние обладают большими возможностями для использования их при разработке систем автоматического

контроля производственных процессов (особенно химической технологии) непосредственно в цехе, на потоке, у агрегата. Так, например, газовая хроматография может быть успешно применена для контроля конвертерного процесса плавки стали.

Второе положение, диктующее необходимость освещения химизма методов анализа, вытекает из наблюдающегося за последние годы значительного развития «химико-спектральных» методов анализа, что вызвано широким применением в науке и современной технике металлов (элементов) и сплавов высокой чистоты, требования к которой непрерывно повышаются. Это относится не только к таким, «тонким» по технологии получения и применения материалам, как полупроводники (кремний, германий) и др., содержание примесей в которых ограничивается  $10^{-6}$  —  $10^{-8}\%$  (и менее), но и к «рядовым» металлам, выпускаемым нашей промышленностью значительным тоннажем (титан, алюминий, никель и др.), практически такой же степени чистоты.

В этих условиях точное установление содержания микропримеси того или иного элемента непосредственно в соответствующем чистом металле или сплаве одним лишь спектральным методом, несмотря на его высокую чувствительность все чаще становится затруднительным, недостаточно точным или практически невозможным как из-за предельно малых концентраций элемента — примеси, так и вследствие мешающего влияния основного элемента.

Применение в этих случаях предварительной химической подготовки образца к спектральному определению содержания в нем соответствующей примеси путем концентрирования ее различными химическими способами (соосаждением, экстракцией, хроматографическим путем) зонной плавкой и др. и одновременного отделения ее от основного элемента и ряда других мешающих элементов дает возможность получить результаты удовлетворительной точности (воспроизводимости)<sup>1</sup>. Здесь уместно отметить, что в основе самих технологических процессов промышленного получения ряда элементов высокой чистоты лежат многие методы, заимствованные из аналитической практики.

Несомненно, что такая тесная, органическая связь химических и физических методов взаимно обогащает их и стимулирует их дальнейшее развитие. Для этого аналитическая химия имеет достаточные возможности, заключающиеся в применении более чувствительных и избирательных органических реакти-

---

<sup>1</sup> В последнее время развивается так называемый «хроматополярографический» метод анализа, при котором известному своей высокой чувствительностью и точностью полярографическому методу определения данного элемента предшествует его отделение от других компонентов сплава и одновременное концентрирование этого элемента хроматографическим методом.

вов, в том числе *комплексонов, ионообменной* (и других форм) хроматографии; методов *экстракции*; разработки *косвенных* методов анализа путем определения содержания других элементов стехиометрически связанных в данном соединении с заданным, к одному из которых может быть применен более чувствительный реактив или радиоактивный изотоп и др. Пути совершенствования химических и физико-химических методов далеко не исчерпаны, о чем убедительно говорят многочисленные исследования и успехи советских и зарубежных аналитиков, ряд ссылок на работы которых приведен в списке литературы.

В данном руководстве спектральные методы определения содержания приведенных в нем элементов не излагаются, учитывая наличие соответствующей литературы, на которую даются ссылки [7, 16, 19, 22, 28]. Вместе с тем изучение теории и освоение практического применения спектральных методов для определения содержания отдельных элементов (параллельно с химическими методами) предусматриваются учебной программой по техническому анализу и реализуются кафедрами Аналитической химии.

В предлагаемом руководстве не приводится также изложение теоретических основ физико-химических методов анализа и описание относящейся к ним лабораторной аппаратуры, поскольку эти вопросы изучаются в курсе количественного анализа и описываются в учебных руководствах по этому разделу аналитической химии, а также в специальной литературе [1, 4, 10 — 12, 15 — 18, 21, 311, 336, 337, 374].

Автор все же считал целесообразным поместить две инструкции, содержащие необходимые практические указания к последовательному проведению всех операций, связанных с выполнением измерений оптической плотности (светопропускания) растворов при пользовании фотоколориметром модели ФЭК-М и спектрофотометром модели СФ-4 и иллюстрировать эти инструкции рисунками; это должно помочь студентам (особенно заочной системы образования) вспомнить и восстановить технику работы на этих приборах.

На основе и в итоге рассмотрения (в Специальной части) химико-аналитических свойств каждого элемента и основных методов определения их содержания в железных сплавах, применяемых заводскими лабораториями, в руководстве дается подробное изложение практического выполнения анализа двумя-тремя различными методами в зависимости от характера самого элемента, его содержания в сплаве и назначения анализа (*маркировочный, ускоренный, контрольный*).

В большинстве случаев наряду с химическими методами указывается возможность окончания анализа одним из физико-химических методов, для чего приводится описание практического его выполнения, или указываются ссылки на литературу в этой области.

Это дает возможность кафедрам комплектовать лабораторные работы в соответствии с утвержденной программой, изменяя лишь в отдельных случаях способ завершения данного метода определения содержания элемента в зависимости от оснащения лаборатории аппаратурой, (ее доступности), считая при этом необходимым, чтобы студенты получили требуемый объем знаний и практических навыков в проведении анализа железных сплавов прогрессивными химическими, физико-химическими и физическими методами.

Только такие методы анализа могут отвечать растущим требованиям нашей металлургической и машиностроительной промышленности.

Приведенные в книге методы определения содержания каждого элемента (см. «Практическую часть» каждой главы) изложены подробно в такой степени, чтобы студент, в том числе и заочник, мог самостоятельно подготовиться к лабораторным занятиям и выполнить их практически.

В необходимых случаях в соответствии с приведенными ссылками учащиеся могут обратиться к дополнительным литературным источникам, в том числе к журналу «*Заводская лаборатория*» и «*Журналу аналитической химии*», широко распространенным в технических, в том числе заводских библиотеках.

В учебнике не рассматриваются некоторые общие вопросы, например вопросы, относящиеся к отбору средней пробы образца (сплава) для анализа и др., на которые имеются ГОСТы и другие официальные инструкции (на них даются ссылки).

Автор примет с признательностью критические замечания и предложения, направленные на улучшение материала учебника.

А. М. ДЫМОВ

Московский институт стали и сплавов,  
кафедра Аналитической химии

---

## Глава I

### УГЛЕРОД

В 1807 г. А. И. Шерер применил название «углетвор»  
В 1824 г. М. Ф. Соловьев впервые ввел название «углерод».  
В 1808 г. у А. И. Шерера впервые встречается название «графит».

#### **А. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА**

##### **1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ**

Необходимость в определении содержания углерода возникает в большинстве случаев анализа сплавов не только на основе железа (так называемых «черных» сплавов, т. е. чугунов, сталей, ферросплавов), но и на основе хрома, никеля и других металлов, в которых железо может содержаться лишь в долях процента, а также при анализе технически чистых и высокочистых металлов (железа, хрома, никеля, молибдена, титана и др.), производимых и потребляемых заводами металлургической и машиностроительной промышленности.

Содержание углерода в указанных материалах находится в достаточно широких пределах — от нескольких процентов, как например, в углеродистом ферромарганце и углеродистом феррохроме (6—8%, см. Приложение, табл. 1) и в передельных и литейных чугунах (3,5—4,5%) до нескольких десятых долей процента, как в сталях большинства марок (см. Приложение, табл. 2) и сотых долей процента, например в технически чистом железе марки Армко, марганце, хроме и др., в безуглеродистом феррохроме марки Хр0000, силикохроме марки СиХр50 и др. (см. Приложения, табл. 1).

Содержание углерода в некоторых металлах высокой чистоты, никеле, титане и др. не превышает тысячных и менее долей процента.

Углерод является одним из важнейших компонентов железных сплавов, многие свойства которых, в том числе механические, связаны с содержанием в них этого элемента как в свободном (графит, углерод отжига), так и в связанном (в виде карбидов) состоянии. Это послужило основанием для классификации большой группы, так называемых *углеродистых* («простых»,

«нелегированных») сталей, соответствующая марка (сорт) которых и устанавливается по содержанию в них углерода (см. Приложение, табл. 1). Принято считать «границей» между чугуном и сталью содержание углерода в железе 1,8%.

Отклонения в содержании углерода в углеродистой стали марки Ст. 2 на 0,03% ниже или на 0,07% выше против крайних допустимых пределов содержания его в этой стали (соответственно 0,09—0,15%) переводят данную партию стали в первом случае в марку Ст. 1, а во втором — в марку Ст. 3.

Отклонение в содержании углерода против допустимых пределов, предусмотренных ГОСТами или техническими условиями (ТУ) на данную марку сплава (чугуна, стали, ферросплава и др.), приводит к серьезному ухудшению требуемых механических и других свойств заготовок и деталей, изготовленных непосредственно из этого сплава или при его участии в шихте.

Повышенное содержание углерода в нержавеющей сталях некоторых марок делает их склонными к интеркристаллитной коррозии. Для выплавки подобных сталей применяют безуглеродистый феррохром марки Хр0000, содержание углерода в котором не должно превышать 0,03%.

Из сказанного вытекает необходимость систематического и тщательного наблюдения (контроля) химическими лабораториями металлургических заводов за содержанием углерода как в процессе самой плавки металла, так и при его выпуске.

Периодический контроль железных и других сплавов должен проводиться и на машиностроительных и других заводах-потребителях во избежание производственного брака, который может возникнуть вследствие перепутывания отдельных партий сплавов и сталей разных марок во время их погрузки, транспортировки или разгрузки.

## 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углерод в железных сплавах и в сплавах на основе хрома, никеля и других металлов может находиться в следующих четырех формах (фазовых состояниях):

1) в виде *свободного (элементарного)* углерода в форме графита, который содержится обычно в чугунах, особенно в сером и реже в сталях (графит представляет собой кристаллическую форму свободного углерода) и в форме углерода отжига, представляющего собой аморфный углерод. Углерод отжига образуется при длительном нагреве высокоуглеродистых сталей и белых чугунов. Графит и углерод отжига в химическом отношении неразличимы и определяются совместно (см. определение содержания графита и углерода отжига (стр. 53));

2) в *связанном состоянии* в форме простых, двойных и сложных (смешанных) карбидов различных элементов: железа —  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит); марганца —  $\text{Mn}_3\text{C}$ ; хрома —  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_4\text{C}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ; вольфрама —  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C} \cdot 3\text{Cr}_3\text{C}$ ; молибдена —

$\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$ ; ванадия —  $\text{VC}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$ ; ниобия —  $\text{NbC}$ ; титана —  $\text{TiC}$  и др. В сталях, в чугунах ряда марок (особенно легированных) и во многих ферросплавах углерод находится большей частью в связанном состоянии в виде карбида одного элемента или одновременно в виде нескольких из указанных и других карбидов;

3) в виде *твердого раствора* углерода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железе, который называют также *углеродом закала*;

4) в газообразной форме — в виде *окислов углерода* или, возможно, *углеводородов*, например  $\text{CH}_4$ .

Обычно углерод во всех этих формах определяют одновременно, т. е. находят *общее* его содержание.

Различное поведение всех форм углерода при воздействии на них кислот и в других условиях (например, при электролитическом анодном растворении стали) дает возможность определять (непосредственно или косвенно по разности) также и некоторые упомянутые выше *фазовые* состояния (формы) углерода (здесь мы встречаемся с примером фазового анализа) [41—45].

Так, например, элементарный углерод (графит и углерод отжига) практически остается без изменения при действии на него в процессе растворения навески образца не только разбавленной, но и более концентрированными кислотами (например, азотной кислотой плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ ). В то же время связанной (карбидный) углерод при действии тех же кислот достаточно легко разлагается, хотя и не во всех случаях (в зависимости от того, с каким элементом углерод связан в карбид), переходя в раствор или образуя газообразные соединения, например углеводороды (см. стр. 53). Однако и в случае химически устойчивых карбидов (например, карбидов ниобия и хрома) всегда имеется возможность применить более сильнодействующие средства для полного их разложения (см. стр. 172).

В результате свободный углерод окажется в нерастворимом остатке, где и может быть количественно определена сумма обеих его форм (графит и углерод отжига, см. стр. 53). Зная же общее содержание углерода и содержание свободного углерода, по разности находят количество связанного углерода и углерода закала.

Определение общего содержания углерода в сталях в большинстве случаев практически приводит к определению именно связанного (карбидного) углерода и углерода в твердом растворе (в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -железе), так как лишь немногие стали содержат свободный углерод<sup>1</sup>.

При растворении простых углеродистых сталей в разбавленной азотной кислоте карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  в процессе нагрева легко разлагается; при этом углерод переходит в раствор в коллоидном состоянии, окрашивая его в бурый цвет из-за образования

<sup>1</sup> Свободный углерод (углерод отжига, реже — графит) содержится в сталях, подвергнутых графитизации длительным отжигом при  $700^\circ\text{C}$ .

бурого соединения  $C_{47}H_{32}(NO_2)_2O_{25}$ . На измерении интенсивности возникшей окраски раствора основан колориметрический метод определения общего содержания углерода в углеродистых сталях (см. стр. 27).

### Обзор методов определения общего содержания углерода

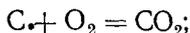
В зависимости от содержания углерода в анализируемом сплаве и от требуемой точности и скорости определения могут быть применены различные методы анализа.

Все описанные ниже методы служат для определения *общего содержания углерода* независимо от того, в какой форме он находится в анализируемом сплаве. Вместе с тем эти же методы применяют для определения *свободного* углерода, предварительно отделенного от *связанного* углерода. (Метод определения свободного углерода-графита и углерода отжига изложен на стр. 53).

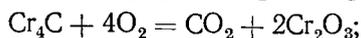
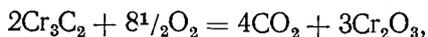
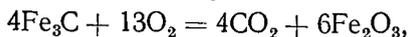
#### Абсорбционно-газообъемный (волюмометрический метод)

Абсорбционно-газообъемный метод основан на сжигании в атмосфере кислорода навески металла (сплава) в электрической трубчатой печи (см. рис. 2, 4 и 5) при  $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$  (для отдельных металлов и сплавов, например металлического хрома, феррохрома и др.— при более высокой температуре). При этом как свободный, так и связанный углерод, а также углерод твердого раствора одновременно окисляются (сгорают) в двуокись углерода (углекислый газ)  $CO_2$ , которая затем поглощается раствором едкой щелочи:

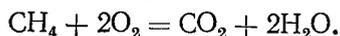
*свободный* углерод:



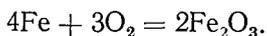
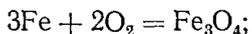
*связанный* (карбидный) углерод:



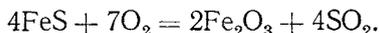
Углерод в *газообразной* форме:



Металлическое железо, содержащееся в навеске, окисляется в процессе сжигания преимущественно в закись-окись (магнитный окисел)  $Fe_3O_4$ , а частично в окись  $Fe_2O_3$ :



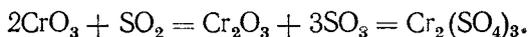
Одновременно с углеродом окисляется также и содержащаяся в пробе связанная сера (сульфиды железа, марганца и др.) до двуокиси серы (см. определение содержания серы, стр. 62), например:



В присутствии окиси железа происходит каталитическое окисление части двуокиси серы в трехокись:

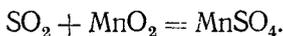


Поскольку оба окисла серы  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  будут поглощаться едкой щелочью одновременно с углекислым газом, вследствие чего результаты определения содержания углерода окажутся неправильными, их предварительно отделяют, поглощая в сосуде (газовой промывалке 13), содержащем раствор хромовой ангидрида  $\text{CrO}_3$  (т. е. хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) и серную кислоту (см. рис. 2). При этом  $\text{SO}_2$  окисляется хромовой кислотой в  $\text{SO}_3$ :



Сама двуокись серы  $\text{SO}_2$  также поглощается раствором хромовой кислоты.

Сернистый газ может быть также окислен и поглощен (связан) гранулированной двуокисью марганца  $\text{MnO}_2$ :



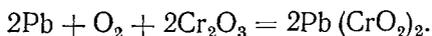
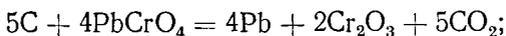
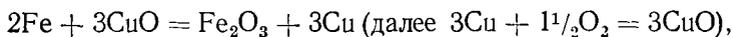
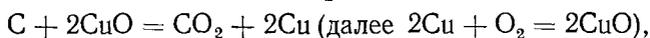
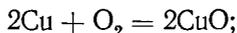
Образование окислов серы наряду с двуокисью углерода дает возможность производить одновременное определение двух этих элементов [46, 47].

Из-за окисления водорода, содержащегося в металле и поступающего из других источников, вместе с углекислым газом и окислами серы образуется некоторое количество паров влаги, которая не мешает определению углерода данным методом (в отличие от весового метода, см стр. 22).

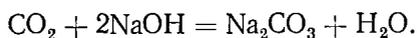
Кислород, в атмосфере которого производят сжигание навески сплава, должен быть тщательно очищен от следов углекислоты, для чего его предварительно пропускают через раствор едкой щелочи.

Для понижения температуры плавления анализируемой пробы и ускорения процесса окисления углерода и других элементов к навеске перед ее сжиганием прибавляют так называемые «плавни» («флюсы», «добавки») — чаще всего некоторые чистые металлы (железо, медь, олово, свинец и др.) или их окислы, а также соли, например  $\text{PbCrO}_4$  (см. стр. 46 и определение содержания серы, стр. 80).

Окисляющее действие плавней может быть пояснено на следующих примерах:



Объем образовавшегося углекислого газа в смеси с избыточным кислородом, в атмосфере которого сжигают навеску, измеряют в газовой бюретке (*эвдиометре* 17), являющейся составной частью специального аппарата, называемого *волюмометром* (см. рис. 2 и 7). Затем газовую смесь  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  вытесняют («перекачивают») из бюретки, наполняя ее водой, в имеющийся в том же аппарате поглотительный (абсорбционный) сосуд 20 и 21 с раствором едкого натра (кали), в котором и происходит поглощение всего углекислого газа (рис. 2 и 7):



Весь остающийся при этом кислород (не поглощаемый совершенно едкой щелочью) переводят обратно в газовую бюретку и по показанию ее шкалы, соответствующему уровню (мениску) жидкости, которая заполняет часть объема бюретки, равного объему поглощенной углекислоты, находят содержание углерода в пробе.

Деления шкалы газовой бюретки 17 (см. рис. 2 и 7) показывают непосредственно процентное содержание углерода при стандартной навеске пробы (1 г). Шкала градуирована для нормальных условий атмосферного давления (760 мм рт. ст.) и температуры (16° С).

В табл. 2 приведены поправочные коэффициенты, на которые умножают показания шкалы бюретки. Коэффициент применяют для той температуры и атмосферного давления, при которых проводилось данное определение.

Газообъемный метод по продолжительности определения содержания углерода (4—6 мин) является *ускоренным* («экспрессным»), а по точности получаемых результатов удовлетворяет также требованиям маркировочных анализов (см. табл. 1).

Подробное изложение практического использования данного метода см. на стр. 31.

#### **Газообменный полумикрометод по способу низкотемпературной конденсации и последующего фракционного испарения**

К газообъемным методам определения углерода относится полумикрометод, также основанный на сжигании навески сплава (углерода) в токе кислорода. Сжигание проводят в условиях

вакуума с применением микробюретки (микроэвдиометра). Образовавшаяся при этом углекислота вместе с парами воды (в это время  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  предварительно поглощаются раствором бихромата) конденсируется (замораживается) при  $-180^\circ\text{C}$  в среде жидкого воздуха. После этого углекислоту испаряют для отделения от воды при  $-50^\circ\text{C}$  в среде жидкого метана в капиллярный сосуд, из которого предварительно откачан практически весь воздух (остаточное давление 0,1 мм рт. ст.). После вторичного замораживания углекислого газа ему дают испариться в газовую микробюретку, где непосредственно при атмосферном давлении измеряют объем полученной чистой  $\text{CO}_2$ , по которому и находят содержание углерода в анализируемой пробе [48].

Техника определения углерода этим методом достаточно сложна и связана с применением вакуумных (ртутных, диффузионных) насосов, жидкого воздуха или азота и метана, что делает его мало приспособленным для рядовых (массовых, поточных) анализов. Точность данного варианта газообъемного метода составляет  $\pm 0,002\%$  (абс.). Применяются также микрометоды, основанные на замере давления газа. В этом случае углекислоту конденсируют путем охлаждения (вымораживания) жидким воздухом (или азотом) и затем испаряют, собирая в безвоздушный (откачанный) сосуд калиброванного объема и по измерению специальным вакуумметром возникшего давления углекислоты находят содержание углерода [49—51].

#### Абсорбционно-весовой метод

Абсорбционно-весовой метод определения общего содержания углерода сжиганием навески сплава в токе кислорода отличается от газообъемного лишь тем, что образующийся углекислый газ абсорбируется (поглощается) в специальных взвешенных сосудах, содержащих сухую едкую щелочь или «аскарит» (мелковолокнистый асбест, пропитанный раствором едкого натра и высушенный), или же гранулированную натронную известь (смесь гидрата окиси кальция и едкого натра).

Реактивы, поглощающие углекислый газ, обычно содержатся в U-образных трубках или в сосудах другой формы.

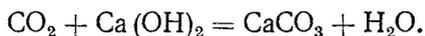
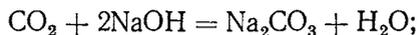
Зная вес поглотительных сосудов до сжигания навески пробы и после поглощения в них углекислого газа, по разности находят вес последнего, который пересчитывают на углерод умножением на коэффициент 0,27291 (отношение атомного веса углерода 12,011 к молекулярному весу углекислого газа 44,011).

В поглотительные сосуды, кроме одного из названных реактивов, (едкая щелочь, аскарит, натронная известь), помещают

---

\* Отделение компонентов газовой смеси по так называемому способу низкотемпературной конденсации и последующего испарения одного из них [9].

(на выходе) соответствующий реактив (например, «ангидрон» — магниевая соль хлорной кислоты  $Mg(ClO_4)_2$ ; фосфорный ангидрид  $P_2O_5$  и др.) для поглощения воды, выделяющейся при взаимодействии углекислого газа с одним из поглотителей:



Без этого результаты определения содержания углерода оказались бы заниженными вследствие потери части влаги.

Кислород, в атмосфере которого сжигают пробу (углерод), прежде чем попасть в трубчатую печь, служащую для сжигания навески сплава, должен быть в этом случае тщательно освобожден от следов влаги и углекислого газа, для чего его пропускают сначала через газопромывалки с ангидроном или с концентрированной серной кислотой, а затем с сухой едкой щелочью.

Температурный режим для сжигания навески и соответствующие реакции, протекающие при этом методе, остаются теми же, что и при газообъемном методе (см. стр. 19). Скорость пропускания кислорода должна быть около 150 мл в минуту. Общая продолжительность определения углерода весовым методом составляет 35—45 мин в зависимости от состава сплава (например, для высокохромистых сплавов требуется большая продолжительность процесса сжигания и более высокая температура — до 1300° С и выше).

Весовой метод по своей точности и продолжительности может применяться преимущественно для контрольных (арбитражных) анализов<sup>1</sup>.

#### Абсорбционно-весовой метод с мокрым способом окисления

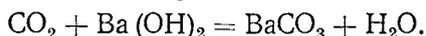
Вместо сжигания в токе кислорода [2] для определения общего содержания углерода абсорбционно-весовым методом навеску сплава можно растворить в смеси серной и хромовой кислот в аппарате Корлейса (мокрый способ окисления углерода по методу Зернштрема). Образующуюся при этом двуокись углерода ( $3C + 4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 3CO_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ ), предварительно тщательно освобожденную от влаги (см. выше), поглощают одним из указанных выше поглотителей и заканчивают определение содержания углерода весовым способом. Этот метод дает возможность применять большие навески (3—5 г), что имеет значение для получения более точных результатов при определении углерода в сплавах, неоднородных по его содержанию (например, в серых чугунах и некоторых ферросплавах). Определение углерода этим методом длится 3,5—4 ч, поэтому он может найти применение лишь в отдельных случаях.

<sup>1</sup> Подробное описание практического выполнения весового метода определения углерода см. в руководстве [1 (стр. 246)].

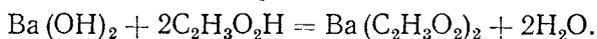
Следует отметить, что мокрый способ окисления углерода с абсорбционно-весовым окончанием анализа может быть применен для определения содержания связанного (карбидного) углерода. В этом случае навеску стали растворяют в азотной кислоте в специальной колбе в присутствии надсернистого (персульфата) аммония, в результате чего углерод, входящий в состав карбидов, окисляется, образуя окись углерода CO. Последнюю пропускают вместе с избытком кислорода над нагретой окисью меди в трубчатой печи и образующуюся двуокись углерода, предварительно освобожденную от влаги, поглощают так же, как описано выше. Возможно, что вместе со связанным углеродом окисляется и некоторое количество графита, находящегося в мелкодисперсном состоянии [52].

### Объемный (баритовый и др.) методы

Определение общего содержания углерода объемным методом, подобно двум предыдущим методам (см. стр. 19 и 22), также основано на описанном выше процессе сжигания навески сплава (углерода) в атмосфере кислорода. Образующийся углекислый газ при баритовом методе поглощается избытком титрованного раствора едкого барита Ba(OH)<sub>2</sub>, вследствие чего образуется осадок углекислого бария:



Избыток раствора едкого барита оттитровывают раствором янтарной (уксусной, соляной) кислоты по фенолфталеину, служащему в качестве индикатора:



Присутствующий при этом в растворе осадок углекислого бария не вступает в реакцию с кислотой, так как титрование с фенолфталеином заканчивают при pH = 9.

Объемный баритовый метод применяют для определения содержания углерода в пределах от сотых до десятых долей процента (0,01—0,20%). Этот метод обладает повышенной точностью ( $\pm 0,002 \div 0,003\%$ ) и определение длится 10—15 мин, в зависимости от химического состава образца.

Таким образом, объемный баритовый метод может служить в качестве маркировочного, а также контрольного (арбитражного) методов преимущественно для определения небольших содержаний углерода<sup>1</sup> (см. физико-химический метод определения содержания углерода, стр. 25).

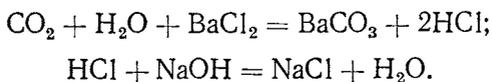
Титрованный раствор едкого барита должен храниться в склянке, изолированной от воздуха (CO<sub>2</sub>). Дистиллированная

<sup>1</sup> Подробное описание практического выполнения объемного баритового метода см. [1 (стр. 243), 53, 54].

вода также должна быть свободна от углекислоты. Наличие паров воды в системе (установке) при сжигании навески сплава в данном случае не мешает определению углерода.

**Примечание.** По другому — объемному варианту баритового метода выпавший осадок углекислого бария отфильтровывают и после промывания растворяют в известном объеме титрованного раствора соляной кислоты, избыток которой оттитровывают затем раствором едкой щелочи и на основании этого вычисляют содержание углерода. Определение углерода может быть закончено и весовым способом, для чего в полученном солянокислом растворе осаждают барий в виде  $BaSO_4$ . Отфильтрованный осадок прокаливают, взвешивают и пересчитывают на углерод, умножая на коэффициент 0,05145. Продолжительность выполнения анализа этим методом составляет 2,5—3 ч (см. определение содержания серы в виде сернокислого бария, стр. 71).

Имеется также объемный метод определения содержания углерода, по которому  $CO_2$  поглощают раствором  $BaCl_2$ , содержащим известный объем титрованного раствора  $NaOH$ . В процессе поглощения  $CO_2$  высвобождается эквивалентное количество  $HCl$ , которая реагирует с едкой щелочью:



Непрореагировавший остаток едкой щелочи титруют потом соляной кислотой, на основании чего вычисляют содержание углерода [55].

При объемном определении содержания углерода поглощают  $CO_2$  и раствором едкой щелочи, избыток которой оттитровывают соляной кислотой в присутствии фенолфталеина [56].

#### Физико-химические методы

Баритовый (объемный) метод применяется и тогда, когда углерод содержится в сотых и тысячных долях процента, что встречается в ряде сплавов и в чистых металлах.

Для достижения необходимой при этом содержания углерода точности результатов ( $\pm 0,0002 \div 0,0003\%$ , абс.) титрование проводят потенциометрическим или кондуктометрическим способами. В последнем случае измеряют электропроводность раствора едкого барита, изменяющуюся в процессе поглощения углекислого газа, и графическим путем, или, пользуясь прибором, находят эквивалентную точку [10, 15, 30, 57, 58 (стр. 112), 59, 60].

При потенциометрическом методе определения содержания углерода углекислый газ  $CO_2$  поглощают титрованным раствором едкого бария, который заранее приливают к раствору электролита (электролит — 1%-ный раствор  $BaCl_2$ , содержащий в одном литре 5 мл этилового спирта и 5 мл 3%-ной перекиси водорода), налитому в поглотительный сосуд. Титрованный раствор едкого бария готовят растворением 3 г  $BaCl_2$  и 1 г  $NaOH$  в

одном литре холодной, предварительно прокипяченной в течение двух часов воды, и хранят его изолированно от углекислоты воздуха в склянке, непосредственно соединенной с микробюреткой. Electroдами служат платиновый электрод и каломельный полуэлемент (последний сообщается с поглотительным раствором, содержащимся в сосуде для титрования при помощи агар-агарового электролитического мостика).

В сосуд для титрования, который может быть изготовлен из воронки Шотта № 1 или № 2, имеющей впаянную пористую стеклянную пластинку для улучшения перемешивания раствора струей кислорода, наливают 100 мл или несколько больше раствора электролита; помещают в него оба электрода и к ним присоединяют клеммы гальванометра (типа МПП-254), служащего для измерения потенциала системы.

Заранее нагревают печь до рабочей температуры (1300—1400° С), подсоединяют сожигательную трубку к поглотительному сосуду и пропускают сильный ток кислорода, вследствие чего раствор в сосуде хорошо перемешивается, а у стенок образуется слой пены.

Из бюретки наливают в сосуд с электролитом титрованный раствор едкого бария по каплям до тех пор, пока стрелка гальванометра отклонится влево от первоначального положения, не доходя при этом на 5—10 делений до нулевого деления шкалы (при включении гальванометра в цепь — см. выше — его стрелка должна быть отклонена достаточно сильно *вправо*), это *исходное* положение стрелки отмечают для последующего наблюдения за процессом титрования. После того как стрелка переместилась влево, помещают в сожигательную трубку печи лодочку с навеской сплава, не прекращая тока кислорода, и проводят сжигание.

В процессе поглощения образующейся двуокиси углерода раствором в поглотительном сосуде стрелка гальванометра перемещается *вправо*. Приливая из бюретки титрованный раствор едкого бария, возвращают стрелку в исходное (ранее отмеченное) положение; если стрелка остается в этом положении неподвижно, то титрование закончено и проведено правильно; если же стрелка заняла положение *ниже* исходного, то раствор в поглотительном сосуде оказался перетитрованным.

Титр раствора едкого бария на углерод устанавливают в тех же условиях по стандартному образцу (см. стр. 302, п. 4, б). В результате титрования необходимо вносить поправку на «хлостой» опыт [5].

Одна и та же порция электролита в поглотительном сосуде может быть использована для 40—50 определений углерода.

Для определения содержания углерода в сплавах, в том числе небольших его концентраций, перспективным является метод газовой хроматографии [61].

В углеродистых сталях для одних и тех же марок одинаковой технологии выплавки и с близким содержанием углерода и других элементов, а также одинаково термически обработанных соотношение между общим и связанным (карбидным) углеродом является практически постоянным. Это дает возможность определить содержание связанного углерода или его общее содержание, для чего необходимо иметь эталонный образец из стали такой же марки, так же термически обработанной и с известным содержанием соответственно связанного или общего углерода.

Как было уже отмечено (стр. 18), связанный углерод в виде карбида железа  $Fe_3C$  при растворении навески сплава в разбавленной 1 : 1 азотной кислоте легко разлагается и переходит в коллоидное состояние, вызывая бурю окраску раствора. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию карбидного, а следовательно и общего содержания углерода. [Имеются указания в литературе на возможное в результате растворения карбидов образование окрашенного соединения состава  $C_{47}H_{32}(NO_2)_2O_{25}$ .] Интенсивность окраски раствора и ее оттенок зависят от концентрации азотной кислоты, продолжительности растворения навески и температуры, а также от химического состава сплава. Поэтому одновременно готовят *сравнительный* (эталонный) раствор растворением в точно тех же условиях такой же навески стали той же марки, с близким известным содержанием общего углерода и одинаково термически обработанной. Уравнивая разбавлением водой в колориметрических цилиндрах Эггертца интенсивность окраски анализируемого и сравнительного растворов, находят содержание общего углерода в анализируемой пробе. Для этого необходимо знать объемы обоих растворов по достижении одинаковой интенсивности их окрасок.

На устойчивость окраски влияет режим нагревания раствора и дневной свет, поэтому анализ следует проводить без значительных перерывов во времени.

Измерение интенсивности окраски (светопоглощения) раствора может быть проведено фотоколориметрическим методом. Колориметрический метод определения общего содержания углерода [2, 34, 45, 105] ранее имел широкое применение при анализе простых углеродистых сталей. Надежность результатов, получаемых этим методом, зависит от ряда причин, указанных выше, вследствие чего они не всегда бывают достаточно воспроизводимыми, а следовательно, и точными; все же колориметрическим методом определения содержания углерода некоторые лаборатории пользуются и сейчас, в частности при определении этого элемента в металлическом титане [64].

## Магнито-электрический метод

Магнито-электрический метод определения общего содержания углерода [35, 36, 65, 66] основан на имеющейся зависимости между магнитной (обратимой) проницаемостью железа

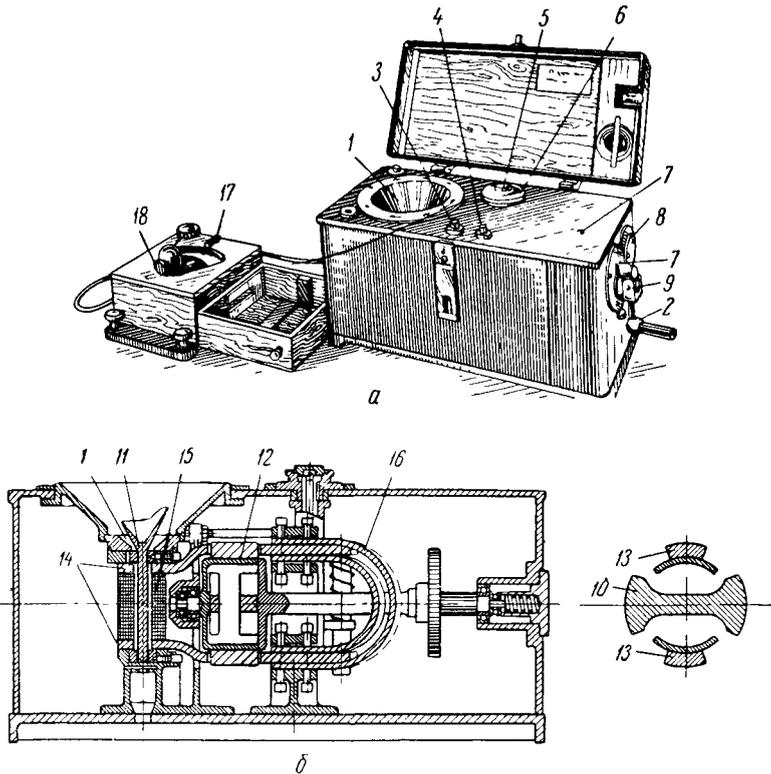


Рис. 1. Карбометр:

*a* — общий вид; *b* — внутреннее устройство;  
1 — гнездо для помещения образца стали, 2 — ручка для завода часового механизма; 3 — кнопка для пуска в ход часового механизма; 4 — кнопка для соединения индукционной катушки с гальванометром; 5 — переключатель чувствительности гальванометра; 6 — шкала для регулирования нормального отклонения стрелки гальванометра (по эталонному образцу), 7 — места внесения смазки (для вала, на котором смонтированы ручка и пружина); 8 — наружная пластинка (над пружиной); 9 — фланец ручки. 10 — хомутик для замыкания накоротко постоянного магнита; 11 — образец стали; 12 — якорь; 13 — пластинки мягкого железа; 14 — полюсные наконечники, 15 — индукционная катушка; 16 — постоянный магнит; 17 — арретир стрелки гальванометра на нуль

(стали) и содержанием в нем углерода (кислорода и других компонентов). Уменьшение магнитной проницаемости вызывает уменьшение напряженности магнитного поля, создаваемого в образце при его намагничивании, что приводит к изменению электродвижущей силы индукции.

Само измерение основано на разности величин двух магнитных индукций, вызванных в образце стали двумя полями различной силы (плотности). Возникающую при этом электродвижущую силу (э. д. с.) индукции измеряют баллистическим гальванометром, между показаниями которого и содержанием углерода в образце стали имеется обратная зависимость: с уменьшением содержания углерода э. д. с. индукции возрастает.

Измерение проводят на специальном аппарате — «карбометре»<sup>1</sup> (рис. 1), где вращением имеющегося в аппарате якоря через образец стали (в форме стержня) пропускают магнитный поток переменной плотности; сам образец при этом намагничивается.

Затем плотность (силу) магнитного поля с помощью того же аппарата понижают до определенной величины. По величине отклонения стрелки баллистического гальванометра от исходного положения находят содержание углерода, пользуясь калибровочной кривой или соответствующей таблицей.

Калибровочную кривую (отдельную для каждого типа стали) строят по показаниям гальванометра при измерении на карбометре (с соблюдением необходимых условий, см. инструкцию к карбометру) ряда образцов стали с различным для данного диапазона содержанием углерода — минимальным, средним и максимальным.

Образцы стали для построения калибровочной кривой изготавливают точно так же, как и производственные образцы.

После проведения измерений в этих же образцах определяют содержание углерода газообъемным методом (см. стр. 19, 31).

Примечание Для газообъемного определения углерода пользуются нижней частью цилиндрического образца, применяемого для измерения на карбометре (см. инструкцию к карбометру); при этом стали с повышенным содержанием углерода рекомендуется размельчать (например, в ступке Аби-ха), а стали с пониженным содержанием углерода — сверлить, (если необходимо, то можно производить предварительный отжиг образца нагреванием его до 620°С в условиях, исключающих обезуглероживание).

На основании полученных данных зависимости показаний гальванометра от содержания углерода, как было сказано, строят калибровочный график или же составляют таблицу с соответствующими переводными величинами.

Юстирование карбометра, т. е. установку нулевого показания стрелки гальванометра, производят, применяя эталонный образец<sup>2</sup>. Гальванометр следует настраивать ежедневно как для закаленных, так и незакаленных образцов.

---

<sup>1</sup> Известен шведский карбометр Гольштрема и Мальберга, фирмы Альфа.

<sup>2</sup> Эталонный образец стали для установки стрелки гальванометра на нуль прилагается к карбометру. При хранении и пользовании эталоном следует оберегать его от ударов, толчков и повышенной температуры.

Сам процесс измерения (определения содержания углерода) выполняют, как указано в инструкции, прилагаемой к карбометру.

Точность результатов определения содержания углерода на карбометре зависит главным образом от качества самого образца, т. е. от тщательного соблюдения процесса его отливки, а также от сплошности металла (отсутствия включений шлака, раковин и др.), его термической подготовки (днородности структуры — мартенситной для закаленных проб при содержании углерода выше 0,35% и ферритной для незакаленных при содержании углерода ниже 0,35%) и состояния поверхности образца, на что требуется обращать особое внимание.

Поскольку метод основан на измерении разности между величинами двух магнитных индукций, присутствие в стали других компонентов в некоторых количествах может не оказывать влияния на результаты определения углерода (при этом следует учитывать, что для каждого типа стали пользуются своей калибровочной кривой).

Магнито-электрический метод применим для определения общего содержания углерода в простых углеродистых и в некоторых легированных сталях. Ввиду большой скорости определения на карбометре (около 1—2 мин, не считая времени на приготвление образца) и относительно удовлетворительной его точности [ $\pm 0,015 \div 0,025\%$  (абс.)] этот метод находит применение для контроля за содержанием углерода по ходу процесса плавки непосредственно у плавильного агрегата.

В числе физических методов определения углерода должен быть отмечен также метод, основанный на зависимости величины термоэлектродвижущей силы (т. э. д. с.) стали от ее химического состава, в частности от содержания углерода. Вначале этот принцип был использован для разработки метода определения в стали кремния и был создан специальный прибор для измерения т. э. д. с. соответствующих образцов стали [67, 68].

Впоследствии такой метод был применен для определения углерода по ходу плавки [69, 70]. При этом точность определения содержания углерода достигает  $\pm 0,02\%$  (абс.); продолжительность определения 1—1,5 мин.

Из числа рассмотренных методов определения общего содержания углерода ниже дано подробное изложение практического выполнения определения этого элемента абсорбционно-газообъемным (волюмометрическим) методом. Он является наиболее универсальным и широко применяется в заводских и научно-исследовательских химических лабораториях в качестве ускоренного (экспрессного) и маркировочного метода [24, 30, 34—39, 105, 129, 76].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Определение общего содержания углерода абсорбционно-газообъемным методом

(Сущность метода см. на стр. 19; общие указания см. в Приложениях, стр. 302)<sup>1</sup>.

#### Необходимая аппаратура

Общее содержание углерода данным методом определяют волюмометром, являющимся основным прибором установки, показанной на рис. 2 и 3.

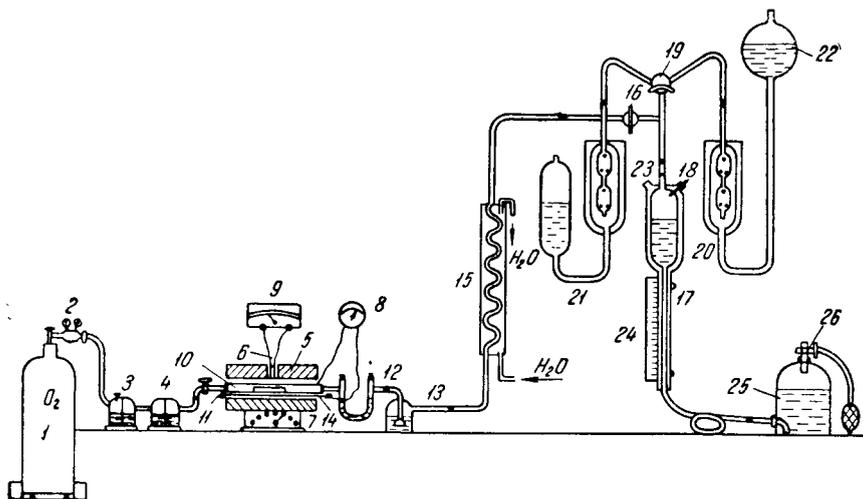


Рис. 2. Установка с волюмометром (см. рис. 7) для определения общего содержания углерода абсорбционно-газообъемным методом:

1 — баллон со сжатым кислородом; 2 — редукционный вентиль; 3 — газопромывная склянка Тищенко с раствором едкой щелочи; 4 — газопромывная склянка Тищенко со стеклянной или обычной ватой; 5 — электрическая горизонтальная трубчатая печь; 6 — термомпара; 7 — реостат; 8 — амперметр; 9 — гальванометр с температурной шкалой; 10 — сожигательная трубка; 11 — резиновая пробка; 12 — U-образная трубка со стеклянной ватой или кварцевым песком; 13 — газопромывная склянка с хромовой кислотой; 14 — силитовый (карбундовый) нагревательный стержень; 15 — холодильник; 16 — двухканальный кран; 17 — газовая бюретка (эвлюметр); 18 — термометр; 19 — одноканальный кран; 20—21 — поглощительные сосуды; 22 — надставка с шаром к поглощительному сосуду 20; 23 — отверстие в стеклянном футляре для наливания воды; 24 — измерительная шкала бюретки; 25 — уравнительная склянка; 26 — трехходовый кран с резиновой грушей

В нее входят узлы и приборы, перечисленные ниже.

1. Горизонтальная электрическая трубчатая печь 5 (рис. 4) с карбундовыми («силитовыми») элементами сопротивления (нагревателями) — 14 обеспечивающими нагрев печи до рабочей температуры 1250–1350° С при напряжении тока 220 в. Длина печи 200 мм; диаметр трубки (рабочего пространства печи) около 30 мм. В некоторых случаях,

<sup>1</sup> Необходимо предварительно ознакомиться с материалом, изложенным на стр. 16—30.

преимущественно при массовых анализах, пользуются печью, имеющей две трубки, что позволяет вести одновременно два определения углерода (рис. 5) Во избежание потери тепла рабочее пространство печи хорошо изолировано от наружной атмосферы асбестовой ватой и другими теплоизоляционными материалами, заполняющими пространство между наружной обшивкой (кожухом) печи и наружной поверхностью печной трубки.

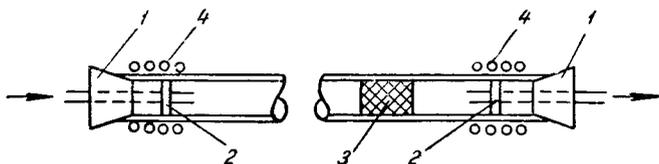


Рис. 3. Сожигательная трубка:

1 — резиновая пробка со стеклянной трубкой; 2 — асбестовая прокладка; закрывающая поверхность (торец) пробки внутри трубки; 3 — медная сетка (спираль); 4 — медная (латунная) спиралеобразная трубка для охлаждения проточной водой концов сожигательной трубки

Для определения содержания углерода может быть применена трубчатая печь типа ТК-30-200 с карборундовыми нагревателями и с биметаллическим реле для автоматического регулирования нагрева на заданную температуру (рис. 4).

Рабочая температура достигается за 60—90 мин с момента включения печи

Карборундовые нагревательные элементы (стержни) 14 длиной 280—300 и диаметром 12 мм изготовляют из очень тугоплавкого и плохо проводящего

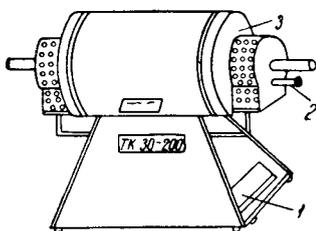


Рис. 4. Электрическая трубчатая печь типа ТК-30-200 с карборундовыми нагревателями и терморегулятором:

1 — биметаллическое реле для автоматического регулирования температуры; 2 — контактный винт терморегулятора; 3 — защитный кожух

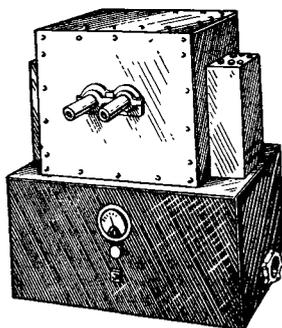


Рис. 5. Электрическая трубчатая печь для двух сожигательных трубок

ток материала, представляющего собой смесь карборунда (карбида кремния) с другими веществами; они достаточно устойчивы в эксплуатации (служат в течение нескольких месяцев при высокой температуре) и вместе с тем в случае порчи легко заменяемы. Стержни подбирают парными по силе тока. Их концы обычно металлизируют для обеспечения лучшей проводимости, предупреждения сильного разогрева и достижения лучшего контакта при надевании на них металлических кольцеобразных клемм с проводами, которыми стержни подключают к электросети. С целью предупреждения нагрева концов послед-

ние часто делают значительно большего диаметра (15—17 мм) по сравнению их с «рабочей» частью стержня (7—8 мм). Следует иметь в виду, что нагревательные стержни хрупкие и поэтому не выдерживают ударов. Их устанавливают непосредственно в печной трубке под сожигательной трубкой (см. ниже).

Для определения содержания углерода и серы в сплавах, особенно в высокотемпературных, на основе хрома (жаростойких, жаропрочных и др.), в самом металлургическом хроме, а также в феррохроме и подобных им сплавах применяют печи с электроиндукционным (высокочастотным, радиочастотным) нагревом [71—75]. Подобные печи дают возможность сжигать навески образца при 1800—1900° С, обеспечивая полное и быстрое выгорание углерода даже без применения плавней. Такая температура достигается уже за несколько минут, и поэтому нет необходимости держать печь все время включенной в электросеть и расходовать электроэнергию (это хорошо для лабораторий, в которых в течение рабочего дня проводят относительно немного определений углерода). Сожигательные трубки (см. ниже, п. 5) в таких печах непосредственно не нагреваются (так же, как и лодочки, см. ниже, п. 7), поэтому трубка изнашивается не быстро. Длина ее может быть значительно меньше (так же, как и длина самой печи), что приводит к более быстрому вытеснению из нее двуокиси углерода в газовую бюретку [284].

2. Реостат для регулирования температуры печи. Вместо обычного реостата 7 удобно пользоваться саморегулирующим трансформатором, через который печь (нагревательные стержни) включают в сеть, или особой печью с биметаллическим реле (см. выше, п. 1, рис. 4), обеспечивающими постоянный температурный режим (заданную температуру), что особенно необходимо при проведении массовых, поточных анализов.

3. Амперметр 8 со шкалой на 15—20 а (печи, имеющие реле для автоматического регулирования температуры, в амперметре не нуждаются).

4. Платина-платинородиевая термопара 6 для измерения температуры печи. Термопара и ее спай помещены в специальное гнездо цилиндрической формы, имеющееся в наружной обшивке печи и доходящее до печной трубки. Свободные концы термопары соединены с милливольтметром 9, имеющим, кроме обычной, также температурную шкалу на 1400—1600° С.

Если в печи имеются устройства для автоматического регулирования заданной температуры нагрева, то термопара может быть исключена (см. п. 1, рис. 4).

5. Фарфоровая неглазурованная или муллитовая сожигательная трубка 10 (рис. 2 и 3) служит для сжигания навесок сплавов; длина ее 60—70 см, внутренний диаметр 20—22 мм, толщина стенок 1,5 мм. Сожигательную трубку вставляют в печную трубку так, чтобы концы ее выступали из печи не менее чем на 12—15 см, во избежание обгорания резиновых пробок, вставляемых в оба конца этой трубки (см. ниже). Фарфоровые трубки перед употреблением необходимо проверить на герметичность при рабочей температуре (1250—1300° С). Они должны быть также тщательно очищены от пыли, волокон бумаги, опилок и других материалов, в которые их обычно упаковывают: для этого после механической очистки металлическим ежиком следует прокалить трубки по всей длине в самой печи, одновременно пропуская через них струю кислорода.

Фарфоровую сожигательную трубку вставляют в печную трубку, и, так как внутренний диаметр печной трубки больше наружного диаметра сожигательной трубки, последняя не касается стенок печной трубки, опираясь на наружные торцовые керамические фланцы самой печи. Этим предупреждается порча печной трубки и нагревательных элементов в случае нередко наблюдающегося проплавления лодочки и сожигательной трубки расплавленным металлом. Наружные (торцовые) керамические фланцы печи имеют отверстия, в которые вставляют сожигательную трубку и силитовые стержни. Эти фланцы одновременно прикрывают собой концы печной трубки, уменьшая потери тепла и устраняя нагревание выступающих из печи (наружных) концов сожигательной трубки лучистой теплотой.

Если печь не имеет специальных защитных кожухов и фланцев для прикрытия торцов печной трубки, а также выступающих концов сожигательной

трубки и нагревательных стержней, то можно пользоваться листовым асбестом с отверстиями, в которые вставляют сожигательную трубку и силитовые стержни.

**Примечание.** При сжигании навески сплава в токе кислорода значительная часть углерода может выделяться в виде окиси  $\text{CO}$ , что влечет за собой ошибку в результатах анализа. Чтобы достигнуть наиболее полного сгорания всего углерода до  $\text{CO}_2$  в отдельных случаях (например, при высоком содержании углерода в сплаве, подвергаемом арбитражному анализу) в фарфоровую трубку, ближе к ее концу по направлению тока кислорода, в горячей зоне печи, помещают свернутый в виде цилиндрика длиной 40—50 мм кусок сетки из чистой меди (не латунную) или спираль 3 (рис 3) из медной проволоки. Медный цилиндрок следует поместить сначала в соответствующий отрезок (длиной 50—60 мм) фарфоровой трубки меньшего диаметра (16—18 мм), чем диаметр сожигательной трубки, и в таком виде вставить в последнюю. Сетка (или спираль) должна находиться в горячей зоне печи при температуре около  $750^\circ\text{C}$ . Ее необходимо предварительно прокалить при указанной температуре в токе кислорода для получения окиси меди, которая и способствует окислению проходящей через нее  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ .

Медную сетку (окись меди) необходимо периодически прокаливать в более горячей зоне печи ( $950$ — $1000^\circ\text{C}$ ) соответствующим перемещением отрезка фарфоровой трубки, в которой она находится (или самой сожигательной трубки), для разложения образующейся на поверхности сетки сернокислой меди в результате взаимодействия ее с содержащейся в выделяющемся газе двуокисью серы  $\text{SO}_2$ . Вместо окиси меди в качестве окислителя можно иметь в сожигательной трубке лодочку с прокаленным хромовокислым свинцом, который одновременно поглощает двуокись серы. Ни окись меди, ни хромовокислый свинец не влияют заметным образом на повышение результатов определения углерода при содержании его до 2—3%.

Оба конца сожигательной трубки должны быть ровными и не иметь острых краев во избежание возможных порезов поверхности резиновых пробок при вдвижении их в отверстия сожигательной трубки (см. ниже); порезы приводят к образованию мелких каналов и неплотностей, через которые может проникать в сожигательную трубку наружный воздух или выходить из нее (теряться) газообразные продукты, образующиеся при сжигании навески сплава ( $\text{CO}_2$  и др.), т. к. будет нарушена необходимая герметичность всей установки.

6. Резиновые пробки 11 (рис. 2) и 1 (рис. 3), которые вставляют в оба конца сожигательной трубки, должны быть хорошо к ней подогнаны и не иметь на своей поверхности порезов и заусенцев с целью обеспечения наибольшей герметизации затвора (см. выше). Обычно применяют пробки № 18 или № 20. В проделанные в пробках отверстия вставляют небольшие, предварительно оплавленные с двух концов отрезки (длиной 45—50 мм) стеклянных трубок. Отверстие в пробке должно быть ровным, без заусенцев, диаметром, несколько меньшим наружного диаметра стеклянной трубки, с тем, чтобы после того, как трубка будет вставлена в это отверстие, она оказалась плотно обжатой его стенками. Пробка с вставленной в нее стеклянной трубкой должна входить в сожигательную трубку не менее чем на  $1/2$ — $1/3$  своей высоты, обеспечивая плотный затвор отверстия трубки.

С этой целью при вставлении пробки в отверстие ее следует поворачивать на небольшой угол вокруг оси равномерно в обе стороны во избежание образования на ее поверхности незаметных канальчиков (заворотов), нарушающих плотность затвора трубки.

Для предупреждения обгорания находящихся внутри сожигательной трубки торцовых поверхностей обеих пробок, что может привести к неоправданному результату определения углерода, их следует прикрывать кружками хорошо прокаленного листового асбеста такого же диаметра. Необходимо также охлаждать снаружи оба конца сожигательной трубки проточной водой, пропускаемой по медной (или из другого металла) спиралеобразной трубке 4 (рис 3), или обертыванием их узкими полосками, хлопчатобумажной или льняной ткани, постоянно смачиваемыми водой.

7. Фарфоровые неглазурованные или шамотные лодочки с ушком (рис. 6) для сжигания в них анализируемых проб. В зависимости от величины навески применяют лодочки двух размеров (см. ниже):

Навеска, г	Длина, мм	Ширина, мм	Высота, мм
0,5—1	65	6	7
1—2	70	7	9

Лодочки перед употреблением должны быть тщательно прокалены при 1250—1300°С (желательно в токе кислорода) в электрической (рис. 14) муфельной печи (лучше — с силиковыми нагревателями) или же в самой трубчатой печи. Во избежание растрескивания лодочек в процессе сжигания в них навесок (что приводит к порче сожигательной трубки, а иногда и самой печи) раскаленные лодочки после прокаливания (горячими) сразу же погружают в сосуд с холодной дистиллированной водой. Выдержавшие такую термическую обработку лодочки используют для сжигания навесок практически без риска в том, что они могут растрескаться во время анализа.

После извлечения лодочек из воды их вторично прокаливают при 250—300° и помещают в эксикатор для защиты от пыли (крышку эксикатора не следует смазывать вазелином во избежание загрязнения им лодочек, что привело бы к ошибкам в определении содержания углерода).

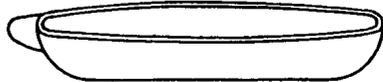


Рис. 6. Фарфоровая лодочка

Примечание. Если в лодочке

сжигают навеску сплава для определения в нем содержания углерода весовым методом (см. стр. 22), то вторичное прокаливание должно проводиться при 350—400°С для полного удаления из них влаги.

8. Крючок из жаропрочной или низкоуглеродистой стальной проволоки длиной 50—60 см служит для вдвигания и извлечения лодочек из сожигательной трубки. Лучше применять крючок квадратного сечения со стороны в 3—4 мм.

9. Система газопромывных сосудов для очистки кислорода, поступающего в сожигательную трубку из баллона 1 (рис. 2), от углекислого газа и других примесей. В эту систему входят:

а) газопромывная склянка Тищенко (3) с 30%-ным раствором едкого кали (или натра), в котором одновременно содержится 5%-ный раствор марганцевоокислого калия;

б) газопромывная склянка Тищенко (4) со стеклянной (или обычной) ватой. Склянка имеет внизу отверстие, через которое ее заполняют стеклянной ватой и затем плотно закрывают шлифованной стеклянной пробкой.

10. U-образная стеклянная трубка 12, наполненная стеклянной ватой или мелким прокаленным кварцевым песком для удержания окислов железа, частично увлекаемых из сожигательной трубки током кислорода. Верхние отверстия трубки плотно закрывают резиновыми пробками; имеющиеся два боковых отрезка служат для подсоединения трубки к общей установке.

11. Газопромывная склянка 13 емкостью 20—25 мл (или U-образная трубка), содержащая 5—7 мл раствора хромового ангидрида  $\text{CrO}_3$  в серной кислоте (10 г  $\text{CrO}_3$  растворяют в 15 мл воды и приливают осторожно 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>). Этим раствором двуокись серы окисляется в трехокись, которая одновременно и поглощается им с образованием серноокислого хрома (см. стр. 20). Раствор хромовой кислоты следует менять после сжигания каждой 70—100 навесок сплава. Вместо раствора хромового ангидрида можно применять гранулированную двуокись марганца.

Примечание. При определении углерода в сплавах с содержанием серы не свыше 0,02—0,03%, газопромывную склянку 13 можно в систему не включать, так как сернистый и серный ангидриды будут полностью погло-

шаться подкисленной водой, содержащейся в эвдиометре (см. ниже), и вследствие этого определению углерода не помешают.

12. Стальной баллон 1 для сжатого кислорода под давлением 120—150 ат с редукционным (понижающим давление газа) вентилем 2 (см. «Правила безопасности» (см стр. 318).

13. Ртутный барометр или барометр-анероид для измерения атмосферного давления.

14. Аппарат (волюмометр) для абсорбционно-газообъемного определения содержания углерода по количеству углекислого газа, выделившегося в результате сжигания навески сплава в атмосфере кислорода.

Волюмометр<sup>1</sup> имеет следующие детали (рис. 2 и рис. 7).

Змеевиковый холодильник 15 в стеклянном футляре, заполняемом водой, для охлаждения газовой смеси ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ), поступающей из сожигательной трубки в газоанализатор.

Двухканальный кран 16, через который газовая смесь из печи, пройдя через холодильник, поступает в газоизмерительную бюретку (эвдиометр) 17. Этот кран 16 может находиться в трех рабочих положениях (рис. 8), а также в четвертом положении, при котором достигается полное разобщение отдельных частей газоанализатора (на рис. 8 оно не показано).

В положении *a* холодильник 15 (рис. 2, 7 и 8) сообщается через кран 16 с атмосферой, т. е. газовая смесь, выходящая из печи, может быть удалена наружу; эвдиометр при этом положении крана разобщен от холодильника. В положении *b* холодильник 15 сообщается через кран 16 с газовой бюреткой 17, т. е. газовая смесь из печи может поступать в эту бюретку. В положении *в* газовая бюретка через кран 16 сообщается с атмосферой, т. е. газы, содержащиеся в бюретке, могут быть выпущены наружу.

Газоизмерительная бюретка (эвдиометр) 17 (рис. 2, 7) представляет собой узкий цилиндрический сосуд с грушевидным расширением в верхней части. Общая емкость бюретки 250 мл. Бюретка заключена в стеклянный футляр той же формы; пространство между бюреткой и футляром заполняют водой через отверстие 23 в верхней части стеклянного футляра бюретки, это отверстие закрывают резиновой пробкой, благодаря чему содержащийся в бюретке газ лишь незначительно подвергается воздействию температуры окружающей среды, вследствие чего его температура в процессе определения углерода остается практически постоянной.

---

<sup>1</sup> Предложен Виртцем [77]. Такие аппараты впервые изготовлялись фирмой Штрелейна (г. Дюссельдорф). Наряду с описанным ниже аппаратом Виртца на основе этой конструкции производят и применяют другие аппараты, имеющие две газовые бюретки (вместо одной), один поглотительный сосуд для углекислоты (вместо двух) и другие изменения, см рис. 9, 11 и статьи [78—82]. Автором описывается техника работы на аппарате с двумя поглотительными сосудами (имеющимися во многих лабораториях), как несколько более сложном, что даст возможность легче освоить пользование аппаратом, имеющим один поглотительный сосуд и др.

Бюретка снабжена *термометром 18* для измерения температуры газовой смеси, которую учитывают при вычислении результатов анализа (см. стр. 50). Этот термометр помещают в отверстие резиновой пробки, которую в свою очередь вставляют в сквозное отверстие в верхней части футляра бюретки, герметически закрываемое этой же пробкой. Таким образом, ртутный резервуар термометра оказывается внутри верхней расширенной части самой бюретки.

Температуру газов следует измерять в начале работы, а затем через каждые 1—1,5 ч.

Верхний суженный конец эвдиометра, заканчивающийся капиллярной трубкой, соединяется в стык при помощи отрезка толстостенной резиновой трубки с «крановой гребенкой», имеющей два крана *16* и *19*. Этими кранами бюретка соединяется с холодильником *15* и трубчатой печью *5* (рис. 2), а также с обоими поглотительными сосудами *20* и *21*, содержащими раствор едкой щелочи для поглощения углекислого газа.

Внутри верхнего (суженного) отрезка бюретки помещается пустотелый стеклянный затвор («поплавок»), имеющий в верхней части шлифованную поверхность. При заполнении бюретки жидкостью поплавок подымается и автоматически запирает верхнее, выходное отверстие бюретки, чем предупреждается переход жидкости из бюретки в другие сообщающиеся с ней сосуды (в поглотители *20* и *21*) и, наоборот, из них в бюретку, это дает возможность более быстро проводить соответствующие операции в процессе анализа.

Нижний цилиндрический участок бюретки представляет собой ее собственно измерительную часть и снабжен наружной шкалой *24*, по которой и производят измерение объема углекислоты, образующейся в результате сжигания углерода, содержащегося в навеске анализируемого сплава.

Числовые показания шкалы выражают непосредственно соответствующее процентное содержание углерода при определенной навеске, равной 1 г. Вся шкала при соответствующей емкости бюретки и указанной навеске отвечает обычно 1,5% углерода.

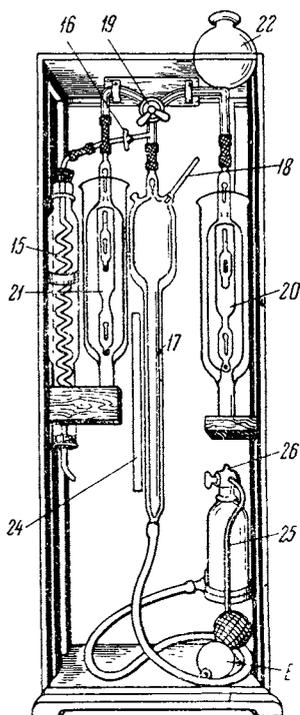


Рис. 7. Волюметр с двумя поглотителями Виртца — Штролейна для определения содержания углерода газозообъемным методом

Примечание. Так как 1 мл (1 см<sup>3</sup>) углекислого газа при 16° С и 760 мм рт. ст. весит 0,00183 г, что отвечает 0,0005 г углерода, у бюретки, рассчитанной на 1,5% С (см. ниже), каждое деление шкалы в 0,1 мл соответствует 0,005% углерода при навеске анализируемого образца в 1 г.

Учитывая большой диапазон содержаний углерода в железных сплавах (от сотых и меньше долей процента до 10 и выше процентов) в лаборатории следует иметь комплект из трех эвдиометров для нескольких интервалов его содержания; от 0 до 0,25%; от 0 до 1,50% и от 0 до 4,5% С. Большие содержания углерода можно определять, пользуясь эвдиометром для 4,5% С и уменьшая соответственно навеску сплава.

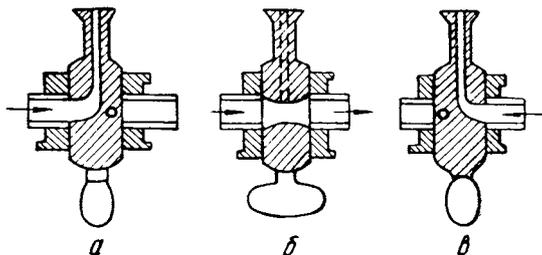


Рис 8 Рабочие положения двухканального крана 16 (см. рис 2 и 7)

Наименьшее деление шкалы эвдиометра, служащего для определения содержания углерода до 4,5%, соответствует 0,02% С, а шкалы эвдиометра, предназначенного для содержания углерода до 0,25%, 0,001% С. На рис. 9 показан волюмометр с одним поглотительным сосудом со шкалой до 0,25% углерода.

Рейка шкалы крепится металлическими лапками к бюретке и может перемещаться вдоль нее<sup>1</sup>. Это дает возможность устанавливать нулевое деление шкалы на нужной высоте в зависимости от фактического положения мениска жидкости, содержащейся в газовой бюретке (см. стр. 48, 49). Шкала соответствует только данной заводской бюретке, с которой она сверена (перенос шкалы с одной бюретки на другую недопустим).

Уравнительная склянка 25 (рис. 2 и 7) соединена через имеющийся у нее внизу тубулус при помощи резиновой трубки с нижним (узким) концом газовой бюретки. Емкость уравнительной склянки 450—500 мл. Верхнее отверстие уравнительной склянки может быть закрыто резиновой пробкой, в отверстие которой вставляют отросток трехходового крана 26. На наружный отросток крана надевают резиновый баллон («грушу») для нагнетания в уравнительную склянку воздуха в процессе перекачивания газовой смеси (см. стр. 40).

<sup>1</sup> Имеются бюретки, у которых деления шкалы нанесены непосредственно на их поверхности.

В уравнительную склянку наливают 400—450 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, к которому заранее прибавляют 5—6 капель раствора индикатора — метилоранжа. Насыщенный раствор хлористого натрия практически не растворяет углекислого газа.

Вместо насыщенного раствора хлористого натрия в уравнительную склянку можно налить дистиллированную воду, подкисленную разбавленной (1:1) серной кислотой, в количестве 2—3 мл и содержащей 5—6 капель раствора метилоранжа. Серную кислоту прибавляют для предупреждения частичного растворения углекислого газа в воде. Метилоранж прибавляют для того, чтобы можно было легко контролировать среду жидкости; если бы в нее попала щелочь из поглотительных сосудов 20 и 21, то это было бы сразу обнаружено по изменению цвета раствора из розового в желтый.

В этом случае жидкость в уравнительной склянке необходимо тут же заменить свежей, иначе она станет поглощать углекислый газ ( $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ). Вызванная метилоранжем красная окраска подкисленного раствора дает также возможность более отчетливо наблюдать мениск жидкости в эвдиометре, а следовательно, и более точно устанавливать (отмечать) соответствующее деление шкалы. После каждого наполнения уравнительной склянки свежей жидкостью рекомендуется произвести два-три предварительных сожжения навесок чугуна для насыщения этой жидкости углекислым газом. В противном случае результаты первых анализов (после смены жидкости) могут оказаться заниженными. При пользовании эвдиометром со шкалой для содержания углерода «0—0,25%» (см. стр. 38) применяют уравнительную склянку, имеющую узкую сообщающуюся трубку, которая припаяна сбоку (рис. 9). При наполнении уравнительной склянки жидкостью последняя одновременно наполняет до соответствующей

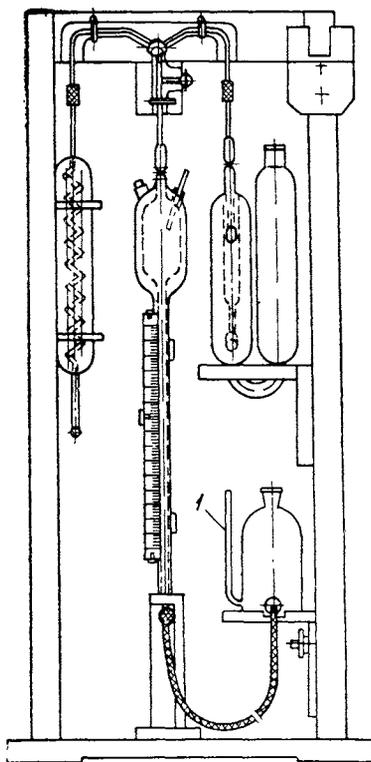


Рис 9. Волюмометр с одним поглотителем для определения небольших содержаний углерода (0—0,25%) газообъемным методом  
1 — боковая трубка уравнительной склянки

высокой жидкости в эвдиометре, а следовательно, и более точно устанавливать (отмечать) соответствующее деление шкалы. После каждого наполнения уравнительной склянки свежей жидкостью рекомендуется произвести два-три предварительных сожжения навесок чугуна для насыщения этой жидкости углекислым газом. В противном случае результаты первых анализов (после смены жидкости) могут оказаться заниженными. При пользовании эвдиометром со шкалой для содержания углерода «0—0,25%» (см. стр. 38) применяют уравнительную склянку, имеющую узкую сообщающуюся трубку, которая припаяна сбоку (рис. 9). При наполнении уравнительной склянки жидкостью последняя одновременно наполняет до соответствующей

шего уровня боковую трубку 1 (рис. 9). Благодаря такому устройству достигается более быстрое гашение скачкообразных колебаний уровня жидкости в эвдиометре. Без этого установление уровня мениска жидкости по шкале эвдиометра, диаметр которого для указанного содержания углерода (0—0,25%) очень мал, было бы затруднительным.

С этой же целью при пользовании указанным эвдиометром в уравнительную склянку наливают жидкость с удельным весом выше удельного веса воды, например 16%-ный раствор безводной сернокислой меди  $\text{CuSO}_4$ . Вместо последнего раствора можно использовать 20%-ный раствор  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (уд. вес 1,2) или разбавленную до этого удельного веса фосфорную кислоту, а также раствор хлористого натрия. Все эти растворы должны содержать 5—6 капель раствора метилоранжа.

При помощи жидкости, содержащейся в уравнительной склянке, «перекачивают» (вытесняют) газовую смесь из бюретки в поглотительные сосуды (рис. 2 и 7) с шаром (20) и без шара (21) и обратный перевод ее из поглотительного сосуда в бюретку.

Газовую смесь из бюретки в поглотительные сосуды и обратно перекачивают поднятием или опусканием уравнительной склянки при соответствующем положении крана 19. Вследствие этого эвдиометр будет наполняться жидкостью (освобождаться от газовой смеси) при верхнем положении уравнительной склянки или освобождаться от жидкости (заполняться газовой смесью) при нижнем положении уравнительной склянки; в этом случае краном 26 и резиновой грушей пользоваться не нужно. Вместо поднимания и опускания уравнительной склянки, что может оказаться утомительным при массовых анализах, для перекачивания газа можно пользоваться резиновой грушей, надетой на отросток трехходового крана 26\*; при нагнетании в уравнительную склянку воздуха при соответствующем положении кранов 19 и 26 содержащаяся в ней жидкость будет наполнять эвдиометр, вытесняя одновременно из него газ в один из поглотительных сосудов; повернув затем кран 26 так, чтобы воздух получил выход из уравнительной склянки в атмосферу, добиваются того, что жидкость из эвдиометра станет стекать в уравнительную склянку, вынуждая этим газовую смесь вновь перейти из соответствующего поглотительного сосуда в эвдиометр<sup>1</sup>.

Одноканальный (дугобразный) кран 19 служит для соединения газовой бюретки с поглотительными сосудами 20 (с шаром) и 21 (без шара). Кран может находиться в следующих четырех положениях (рис. 10):

---

\* Для перекачивания жидкости пользуются также сжатым воздухом.

<sup>1</sup> Разработана модель аппарата с электромагнитными запирающими устройствами (клапанами), позволяющими осуществить автоматическое перекачивание газа (жидкости).

- а* — положение, при котором газовая бюретка и оба поглотительных сосуда между собой разобщены;
- б* — положение, при котором газовая бюретка сообщается с поглотительным сосудом — 20 с шаром (рис. 2 и 7);
- в* — положение, при котором поглотительные сосуды сообщаются друг с другом;
- г* — положение, при котором поглотительный сосуд 21 без шара сообщается с газовой бюреткой.

В процессе работы кран 19 поворачивают против часовой стрелки.

**Примечание.** Краны газоанализатора 16, 19 и др. должны быть хорошо шлифованы и смазаны тонким слоем вазелина или смеси вазелина с парафином. Загрязненные краны следует промыть в горячей воде или бензолом, насухо вытереть мягкой тканью следя, чтобы не оставались волокна, и вновь смазать. Все краны необходимо время от времени проверять на герметичность. При повороте рукой всех кранов (особенно 16 и 19) следует слегка надавливать на них, чтобы они не вышли из своего «гнезда» во избежание нарушения герметичности установки.

Для соединения между собой отдельных деталей как самого волюмометра, так и всей установки применяются толстостенные, эластичные резиновые трубки. Отдельные детали газоанализатора (кроме газопромывалок с баллоном для кислорода и сжигательной трубкой, а также уравнивательные склянки с газовой бюреткой) соединяют между собой в стык (стекло к стеклу).

Поглотительный сосуд 20 имеет цилиндрическую рабочую часть и припаянную внизу к ней *надставку 22 с шаром*. Верхний отросток рабочего цилиндра, так же как у газовой бюретки, представляет собой узкую стеклянную трубку, внутри которой имеется шлифованный *автоматический затвор* (поплавок), запирающий выход жидкости при наполнении ею сосуда доверху. Этим исключается возможность попадания раствора едкой щелочи из поглотительного сосуда в газовую бюретку, с которой он непосредственно соединен.

Внутри поглотительного сосуда имеются еще два дополнительных поплавка, а также впаянная стеклянная трубка с маленькими отверстиями, проходя через которые газ  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  образует мелкие пузырьки, что способствует более быстрому и полному поглощению углекислоты щелочью.

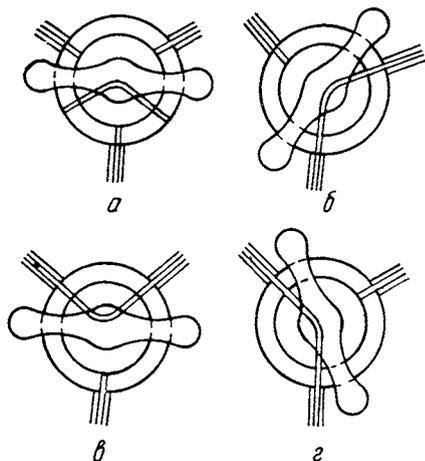


Рис. 10. Рабочие положения одноканального крана 19 (см. рис. 2 и 7)

Надставка 22 с шаром поглотительного сосуда 20 имеет сверху достаточно широкое отверстие (горлышко), через которое в поглотительный сосуд 20 наливают раствор едкой щелочи.

Надставка 22 с шаром служит для вмещения раствора едкой щелочи, вытесняемого из поглотительного сосуда 20 в процессе заполнения последнего газовой смесью из бюретки. Образующийся при этом столб жидкости создает необходимое гидростатическое давление для последующего вытеснения газовой смеси из данного поглотительного сосуда 20 в другой сосуд 21, что достигается поворотом крана 19 в положение в.

Сам поглотительный сосуд 20 (его рабочий цилиндр) помещается в припаянный к нему открытый сверху стеклянный сосуд («мантию») и пространство между ними заполняется водой для образования «водяной рубашки»<sup>1</sup>.

Поглотительный сосуд 21 U-образной формы, без шара, состоит из двух сообщающихся цилиндров — рабочего цилиндра и резервуара. Рабочий цилиндр снабжен затворными поплавками и устройством для «размельчения» пузырьков газа (см. выше). Поглотительный сосуд 21 служит для поглощения остатка углекислого газа, который мог быть неполностью поглощен в сосуде 20 с шаром. Поглотительный сосуд 21 тоже помещается в припаянный к нему открытый стеклянный сосуд, и пространство между ними заполняется водой<sup>2</sup>.

Примечание На практике часто пользуются только одним поглотительным сосудом. Некоторые новые образцы волюмометров для газообъемного определения содержания углерода имеют лишь один поглотительный сосуд; они удобны в обращении благодаря более открытому расположению всех деталей (рис. 9 и 11)<sup>2</sup>

Оба поглотительных сосуда наполняют 25—30%-ным раствором едкой щелочи (сосуд 20 можно наполнять 25%-ным раствором, а сосуд 21 — 30%-ным раствором щелочи, что обеспечивает лучшее поглощение углекислого газа). Раствор едкой щелочи следует менять после сжигания 2,5—3 тыс. навесок образцов; перед наполнением раствором щелочи поглотительные сосуды промывают сначала разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, а затем теплой водой.

Примечание Лучше применять раствор КОН, а не NaOH, так как образующийся во втором случае углекислый натрий сравнительно мало растворим в воде (тем более — содержащей NaOH) и, выделяясь при насыщении им раствора в виде твердой соли, может нарушить нормальную работу поглотительных сосудов (затворные поплавки будут покрываться налетом соли и перестанут плотно закрывать выходные отверстия).

---

<sup>1</sup> В настоящее время выпускают также поглотительные сосуды, не имеющие «водяной рубашки».

<sup>2</sup> См. сноску на стр. 36 и сноску 2 на стр. 40.

Для предупреждения этого и применяют различные концентрации раствора едкой щелочи с тем, чтобы они более равномерно насыщались соответствующей углекислой солью ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ).

В некоторых волюмометрах поглощение углекислоты производится одновременно в разных сосудах твердым (например, натронной известью) и жидким (раствором едкой щелочи) поглотителями (рис. 11).

Все детали аппарата монтируют на деревянном или металлическом штативе.

#### Необходимые реактивы

1. Кали едкое (или натр едкий) ч. д. а. (чистое для анализа); 25%-ный раствор (25 г КОН или NaOH в 100 мл воды) и 30%-ный раствор (30 г КОН или NaOH в 100 мл воды)

2. Кислота серная (ч. д. а., плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ ).

3. Кислота хромовая (ангидрид) ч. д. а., раствор: 40 г  $CrO_3$  растворяют в 60 мл воды и осторожно приливают 40 мл серной кислоты плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ .

4. Плавни: металлические медь, олово, свинец, окись меди, двуокись свинца и др. (см. стр. 20). Плавни должны быть проверены на содержание в них углерода.

#### Подготовка прибора к проведению анализа

Перед началом определения общего содержания углерода необходимо проверить все места соединений отдельных деталей установки и все краны на герметичность, подобно тому как это описано ниже (стр. 45).

После этого волюмометр приводят в рабочее состояние, наполнив сначала раствором едкой щелочи переднюю (рабочую) часть поглотительного сосуда 21 без шара (рис. 2 и 7), для чего в этот сосуд заранее наливают через горлышко цилиндра — резервуара соответствующий объем раствора едкой щелочи (30%). Затем кран 16 ставят в положение в (рис. 8), при котором бюретка сообщается с наружной атмосферой, а дугообразный (одноканальный) кран 19 — в положение разобщения а (рис. 10). Далее поднятием уравнивательной склянки 25 или с помощью резинового баллона при соответствующем положении крана 26 наполняют доверху газовую бюретку жидкостью, содержащейся в уравнивательной склянке.

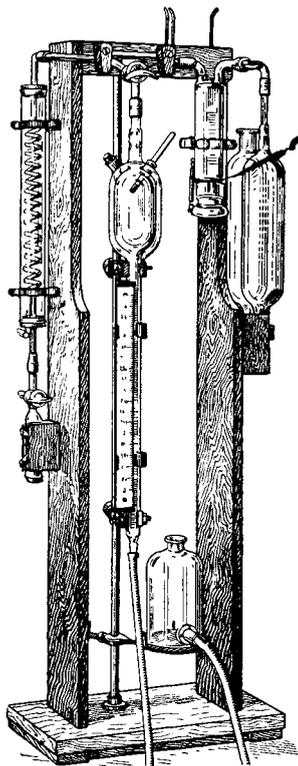


Рис. 11. Волюмометр с сухим (натронная известь) и жидким (раствор едкой щелочи) поглотителями для определения содержания углерода газообъемным методом

После этого кран 16 ставят в положение разобщения с газовой бюреткой (положение *a*, рис. 8). Затем одноканальный кран 19 ставят в положение *г* (рис. 10), при котором бюретка сообщается с поглотительным сосудом 21, и, опустив уравнительную склянку, дают жидкости свободно вытекать из бюретки в уравнительную склянку. При этом заранее налитый (см. выше) в резервуар поглотительного сосуда 21 раствор едкой щелочи будет подниматься и заполнит весь объем рабочего цилиндра, выход из которого автоматически закроется поплавком, как только жидкость достигнет предельного верхнего уровня. Тотчас же одноканальный кран 19 поворотом против часовой стрелки ставят в положение разобщения *a*, не поднимая уравнительную склянку, чтобы поплавок остался в положении запора. После этого заполняют раствором щелочи рабочий цилиндр поглотительного сосуда 20 с шаром. Для этого предварительно наливают в него через горлышко надставки с шаром необходимый объем раствора (25%) едкой щелочи; затем наполняют бюретку жидкостью из уравнительной склянки таким же путем, как и в случае подготовки к работе поглотительного сосуда без шара. После этого кран 19 ставят в положение *б*, при котором поглотительный сосуд 20 сообщается с бюреткой; опускают уравнительную склянку и дают жидкости вытекать из бюретки, из-за чего раствор едкой щелочи в поглотительном сосуде 20 поднимается, заполняя рабочий цилиндр, и по достижении верхнего уровня выходное отверстие закрывается поплавком.

Кран 19 тут же ставят в положение разобщения *a* (рис. 10), после чего по предыдущему же способу заполняют бюретку жидкостью из уравнительной склянки доверху (т. е. пока выходное отверстие бюретки закроется поплавком) и тут же кран 16 ставят в положение разобщения (на рис. 8 не показано); затем уравнительную склянку ставят на ее нижнюю подставку.

*Если газоанализатор герметичен, т. е. если все краны хорошо притерты и все детали плотно соединены между собой, то уровни жидкости в обоих поглотительных сосудах и в бюретке остаются долгое время без изменения (не опускаются) и все поплавки при этом закрывают соответствующие выходные каналы (они могут быть немножко, на 2—3 мм, опущены, но остаются постоянно в этом положении).*

Если же уровни растворов опускаются (за этим приходится иногда следить по шкале газовой бюретки, пользуясь лупой; см. ниже), то это означает, что аппарат не герметичен. Вызывающее подозрение краны следует извлечь, протереть мягкой льняной тканью, не оставляя волокон, смазать вазелином, плотно вставить в гнезда и повторить проверку герметичности.

**Примечание.** Постоянство уровня жидкости в газовой бюретке удобно наблюдать, когда жидкость находится в узкой ее части, пользуясь для этого показаниями шкалы; это дает возможность оценить степень негерметичности по скорости опускания мениска и легче ориентироваться в ее причинах

Наиболее надежный способ убедиться в полной герметичности установки (в целом, или отдельных ее участков) заключается в следующем: при закрытых соответствующих кранах (положение разобщения) ставят уравнительную склянку ниже уровня лабораторного стола и, спустя некоторое время, наблюдают в бюретке за устойчивостью уровня жидкости, когда она находится в верхней части шкалы (для этого дают жидкости предварительно опуститься до этого положения, пользуясь краном 16 в положении в).

Так как при этих условиях внутри системы создается некоторое разрежение и вследствие этого наружное давление воздуха как бы прижимает к стеклу все резиновые трубки (стыки), которыми соединены между собой отдельные детали аппарата, что способствует уплотнению этих соединений, то это может привести к одностороннему мнению о герметичности установки. Во избежание этого наряду с указанным способом испытания герметичности (на «сжатие стыков», иначе — при некотором разрежении внутри системы) следует провести еще и другое испытание — «на растяжение стыков», т. е. при некотором давлении внутри системы. Для этого уравнительную склянку при том же положении жидкости в эвдиометре ставят в гнездо сверху штатива аппарата; при этом соединительные резиновые трубки как бы несколько отходят от стенок стеклянных трубок вследствие оказываемого на них изнутри бюретки (системы) возникшего в ней гидростатического давления. Спустя некоторое время, 1—1,5 мин производят через небольшие интервалы времени два-три наблюдения за положением мениска.

Только такой двойной проверкой, проведенной в тех же условиях, при которых выполняется сам процесс определения содержания углерода, в том числе и отсчет показаний шкалы бюретки, можно надежно установить, хорошо ли собран газоизмерительный аппарат. Подобным же образом можно проверять герметичность всей установки или ее отдельных участков, последовательно включая их в общую систему с бюреткой.

Убедившись в хорошей сборке прибора, производят контрольное определение углерода в стандартном образце (см. стр. 302, п. 4, б). Такие определения необходимо делать не реже 2—3 раза за смену, а также при замене сожигательной трубки и других деталей установки или при смене растворов едкой щелочи в погложительных сосудах и в других случаях, когда получаются плохо совпадающие результаты (см. стр. 52).

Для определения углерода данным методом обычно применяют навеску средней пробы сплава в 1 г, взвешенную с точностью  $\pm 0,0002$  г. При содержании общего углерода более 1,0% навеску образца при пользовании газовой бюреткой со шкалой до 1,5% углерода уменьшают до 0,5 г или пользуются бюреткой для содержания углерода до 4,5%.

#### Примечания:

1. Для маркировочных анализов содержание углерода, как правило, определяют параллельно в двух навесках, для ускоренных («экспрессных») анализов (по ходу плавки) обычно берут одну навеску (для данного периода процесса плавки).

2. Проба материала, от которой берут навеску для определения содержания углерода, должна быть в виде тонкой стружки, мелких опилок, зерен или порошка, очищенных от всяких посторонних примесей, особенно органических. В частности, если имеются признаки запыления пробы маслом или жиром (например, со станка или сверла во время взятия стружки), ее необходимо тщательно отмыть в двух-трех порциях этилового эфира или ацетона и после этого высушить на листе белой жести на воздухе до исчезновения их запаха. Порошкообразные пробы чугуна обрабатывать названными и другими органическими растворителями не следует. Нельзя также для отбора измельченных проб серого чугуна пользоваться магнитом. Широкою (глубокою) стружку

особенно высоколегированных сталей, не следует применять для анализа из-за трудного ее сгорания, вследствие чего могут быть получены пониженные результаты. Твердые материалы, например, белый чугун, феррохром некоторых марок и др., должны быть измельчены в стальной ступке и все количество пробы просеяно через мелкое сито.

Если исследуемый материал представлен для определения содержания в нем углерода в виде смеси мелких частиц с более крупными (что может быть при анализе чугунов), то следует отсеять мелкую фракцию от крупной, взвесить каждую из них, определить содержание углерода в каждой фракции отдельно и вычислить затем в соответствии с их весом среднее процентное содержание углерода во всей исходной пробе. Учитывая относительно небольшие навески, которые приходится применять для определения содержания углерода, а также неоднородность распределения его в некоторых сплавах, необходимо обращать особое внимание на отбор и последующую подготовку средней («исходной») и «лабораторной» пробы анализируемого материала для правильной его характеристики и достижения хорошей воспроизводимости результатов параллельных определений (см стр. 52). Хрупкую стружку серого чугуна, при получении которой в процессе сверления может быть выкрашивание графита (что приводит к неоднородности пробы), необходимо предварительно истереть в ступке из твердой стали или в агатовой, а затем тщательно перемещать шпателем и взять в разных местах по небольшому количеству в отдельный стеклянный сосуд. Только из этого сосуда и надо брать навески для определения содержания углерода (см. также стр. 317) [78, 83—85].

В тех случаях, когда сплав по содержанию углерода не однороден и само содержание его небольшое, для более точного определения углерода следует брать навеску больше 1 г (3—5 г). Ввиду того, что такую навеску сплава непосредственно трудно сжечь, ее можно растворить в растворе  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и полученный нерастворимый остаток, содержащий весь углерод (свободный и связанный), отфильтровать на слой прокаленного асбеста, промыть, высушить, поместить в лодочку и сжечь в трубчатой печи в токе кислорода (как и навеску самого металла, см. определение содержания графита и серы). Как уже было отмечено, фарфоровые лодочки, в которых сжигают навески, должны быть предварительно прокалены (см. стр. 35). Стружка, помещаемая в лодочки для сжигания, не должна выступать за их края, так как по расплавлению ее металл и его окислы будут попадать на стенки сожигательной трубки и этим портить ее.

Выше было отмечено (стр. 20), что при определении содержания углерода в чугунах, которые в токе кислорода не всегда хорошо сгорают, и особенно в высоколегированных хромовых и других сталях, к навеске образца в лодочке следует прибавить «плавень», в качестве которого обычно используют электролитическую медь (лучше в виде проволоки), олово, свинец и окислы  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (см. «Определение содержания серы», стр. 80). Плавни предварительно тем же газообъемным методом проверяют на содержание в них углерода. Для рядовых анализов при содержании в пробе углерода больше 0,10% этого элемента в плавне не должно быть более 0,002%; при содержании же углерода в пробе ниже 0,10% плавень не должен содержать углерода более 0,0005%. Найденное в плавне содержание углерода вносят в качестве поправки в результаты определения содержания углерода в пробе сплава<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Высокочастотные печи, развивающие температуру в 1800—1900°С, дают возможность производить сжигание навесок сплавов без применения плавней (см. стр. 33).

## Определение общего содержания углерода

Процесс определения содержания углерода осуществляют в следующей последовательности. Фарфоровую лодочку с навеской средней пробы сплава [1, 40] и с плавнем вдвигают при помощи крючка со стороны баллона с кислородом в предварительно разогретую до необходимой температуры (1250—1300° С) печь (сожигательную трубку) и устанавливают ее в наиболее нагретой части (зоне) трубки. Отверстие трубки тотчас же плотно закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, соединяющая сожигательную трубку с баллоном для кислорода и с газопромывными склянками.

### Примечания:

1. Высокохромистые сплавы, металлический хром и некоторые другие материалы следует сжигать при возможно более высоких температурах (см. стр. 33) или применять весовой метод, при котором период времени, необходимый для полного сжигания навески сплава (углерода), может быть более продолжительным (см. стр. 22).

2. При вдвигании лодочки с навеской в печь необходимо следить, чтобы из нее не высыпалась стружка, что может привести к получению неточных результатов и к порче сожигательной трубки. Правильное расположение лодочки в трубке считается тогда, когда лодочка по всей своей длине одинаково ярко освещена, т. е. вся навеска находится в одинаковой, наиболее высокой, температурной зоне.

По прошествии около 1 мин (время, необходимое для разогревания лодочки с навеской до температуры печи) ставят кран 16 (рис. 8) в положение б (см. ниже текст петитом) и пускают ток кислорода со скоростью 4—5 пузырьков в секунду. Число пузырьков можно наблюдать в газопромывной склянке 3 рис. 2 (см. правила обращения с баллонами для сжатых газов, стр. 320).

Примечание. В некоторых случаях, когда навеска спорадет трудно, рекомендуется вначале 5—8 сек держать кран 16 в положении полного разобращения (рис. 8), продолжая при этом пропускать кислород с тем, чтобы создать в системе некоторое повышенное давление, способствующее ускорению сжигания навески. Этого можно достигнуть также, поставив кран 16 сразу в положение б, как указано выше, но при этом уравнивательную склянку следует поднять так высоко, чтобы под давлением жидкости перестали проходить пузырьки кислорода, и в этом положении держать ее около 5—8 сек; после этого уравнивательную склянку ставят на обычное место и продолжают процесс этого сжигания (в этих же условиях проверяют и герметичность установки см. стр. 45).

Когда газовую бюретку поворотом крана 16 соединяют с сожигательной трубкой, уровень жидкости в бюретке опускается вначале быстро. Затем, когда начинается сам процесс сжигания навески (углерода), поступление углекислого газа и кислорода в бюретку значительно замедляется (уровень жидкости в газовой бюретке опускается едва заметно). По окончании сжигания навески (углерода), примерно по истече-

нии 1—1,5 мин от начала, газовая смесь поступает в бюретку быстрее, вследствие чего и уровень жидкости в ней понижается быстро.

**Примечание.** Весь процесс заполнения бюретки газовой смесью должен длиться около 2 мин. Предварительным холостым опытом (без навески) можно установить такую скорость поступления кислорода, при котором бюретка заполняется им за 1 мин. Если сохранить эту скорость пропускания кислорода и в условиях проведения анализа, заполнение бюретки замедлится на 1—2 мин за счет самого процесса сжигания навески.

При анализе некоторых трудноокисляющихся материалов (например, феррохромов, сплавов на основе хрома, никеля и др.) указанную скорость пропускания кислорода следует еще несколько замедлить для достижения полного выгорания углерода.

Когда узкая (измерительная) часть бюретки начнет заполняться газом и мениск опускающейся жидкости окажется на нулевом делении шкалы, тут же прекращают поступление в бюретку кислорода, поставив для этого кран 16 в положение *a* (рис. 8), при котором кислород из печи будет поступать не в газовую бюретку, а в атмосферу.

Одновременно прекращают выпуск кислорода из баллона 1 (рис. 2), закрыв для этого редуционный вентиль 2 или дополнительный стеклянный кран, который включают с этой целью в систему между газопромывной склянкой 4 и резиновой пробкой 11.

При правильном выполнении описанного процесса весь углекислый газ, образовавшийся в результате сжигания углерода, в этот момент будет содержаться в бюретке.

Тотчас же со стороны кислородного баллона вынимают из сожигательной трубки резиновую пробку, извлекают крючком лодочку и рассматривают ее содержимое, чтобы убедиться в полном сгорании навески. *Остаток должен представлять собой расплавленную жидкоподвижную однородную массу без сохранивших первоначальную форму отдельных стружек, кусочков и др.*

Если при осмотре содержимого лодочки окажется, что навеска полностью не сгорела, то сжигают другую навеску средней пробы этого сплава при более высокой температуре (в отдельных случаях уменьшают навеску или применяют иной пламень). Можно также, не извлекая лодочки из трубки, повторить сжигание этой же навески после измерения  $\text{CO}_2$  (% углерода) от первого сжигания (см. ниже). В случае повторного сжигания той же навески кран 16 (рис. 2 и 7) ставят в положение полного разобщения, вместо указанного ранее положения *a* (рис. 8). После наполнения бюретки смесью  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  (см. выше) устанавливают нулевое деление шкалы на уровне мениска жидкости в бюретке при данном атмосферном давлении. Для этого, поднимая или опуская уравнительную склянку 25 вдоль бюретки (рядом с ней), достигают положения, при котором уровни жидкостей в бюретке и в уравнительной

склянке окажутся на одной высоте. На этом же уровне может оказаться и нулевое деление шкалы.

В противном случае этого достигают соответствующим перемещением подвижной рейки шкалы. (Если горлышко уравнивательной склянки закрыто пробкой с краном 26, то ее предварительно извлекают или ставят кран в положение сообщения с атмосферой).

Примечания:

1. За нулевое деление может быть принято любое иное деление шкалы, с которым фактически совпал мениск жидкости в бюретке в результате выравнивания его положения с уровнем жидкости в уравнивательной склянке (см. выше); однако это менее удобно, так как потребует каждый раз записать условный «нуль» и произвести дополнительное вычисление, что занимает известное время.

2. Перед замером уровня жидкости в бюретке необходимо выждать 15—20 сек с тем, чтобы жидкость возможно полнее стекла с ее стенок.

Затем поглощают  $\text{CO}_2$  из газовой смеси; для этого переводят ее из бюретки в поглотительный сосуд 20 с шаром, поставив одноканальный кран 19 в положение б (рис. 10), при котором бюретка сообщается с этим поглотительным сосудом.

Поднимая уравнивательную склянку кверху или нагнетая воздух резиновым баллоном при соответствующем положении крана 26 (рис. 2 и 7), наполняют бюретку доверху жидкостью, одновременно вытесняя из нее газовую смесь  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  в поглотительный сосуд 20. При этой операции следят за тем, чтобы в бюретке не оставалось газа, т. е. *уровень жидкости в ней должен достигнуть выходного отверстия, закрыв его поплавком.*

После этого ставят кран 19 в положение в, при котором поглотительный сосуд 20 сообщается с другим поглотительным сосудом 21 без шара, вследствие чего газовая смесь, представляющая собой сейчас преимущественно один кислород лишь с незначительным содержанием углекислого газа, под давлением жидкости, находящейся в шаре, полностью вытесняется в поглотительный сосуд 21. При этом рабочий цилиндр поглотительного сосуда 20 вновь заполнится раствором едкой щелочи доверху, закрыв выходное отверстие поплавком и, таким образом, он оказывается подготовленным для следующего определения углерода. *Необходимо при этом следить за тем, чтобы в поглотительном сосуде 20 не остались пузырьки газа.*

Примечание. Если раствор едкой щелочи достаточно активен (свежий), то поглощение всей  $\text{CO}_2$  происходит уже в первом поглотителе, однако во всех случаях следует «перекачивать» газовую смесь не менее двух раз, т. е. из первого поглотительного сосуда во второй (или два раза в один и тот же поглотитель).

Затем одноканальный кран 19 устанавливают в положение г, при котором поглотительный сосуд 21 сообщается с бюреткой, и опускают уравнивательную склянку, вследствие чего жидкость из бюретки переходит в уравнивательную склянку, а весь остаток газа ( $\text{O}_2$ ) при этом вытесняется из поглотитель-

ного сосуда 21 в бюретку (рабочая часть поглотительного сосуда 21 в результате этого также заполняется доверху до закрытия поплавка раствором едкой щелочи, т. е. также оказывается подготовленной к следующему определению содержания углерода). Необходимо следить за тем, чтобы в поглотительном сосуде 21 не остались пузырьки газа.

Кран 19 устанавливают в положение разобщения *a* и измеряют поглощенный объем углекислого газа по положению мениска жидкости в газовой бюретке таким же путем, как и в первый раз; показание шкалы %C записывают.

Одновременно отмечают по термометру 10 температуру, при которой производился анализ, и атмосферное давление (величины их в течение рабочего дня могут измениться, поэтому за ними наблюдают 3—4 раза в течение рабочего дня).

Разность между показаниями шкалы второго и первого (исходного «нулевого») замеров соответствует объему поглощенного углекислого газа, выраженного непосредственно в процентах углерода; наименьшее деление шкалы бюретки для интервала содержания углерода «0—1,5%» соответствует 0,005% C при навеске образца сплава 1 г (см. стр. 38).

По табл. 2 (стр. 60) находят поправочный коэффициент на температуру и давление, при которых проводилось данное определение углерода, с целью приведения показаний шкалы бюретки к нормальным условиям при 760 мм рт. ст. и 16° C. Содержание углерода находят по формуле

$$\%C = \frac{A\% \cdot K}{H},$$

где  $A\%$  — показание шкалы бюретки в виде разности двух замеров;

$K$  — поправочный коэффициент для данной температуры газовой смеси и атмосферного давления;

$H$  — навеска пробы сплава, г.

В полученный результат вносят поправку на содержание углерода в плавне (см. стр. 43). Допустимые расхождения для результатов определения содержания углерода абсорбционно-газообъемным методом приведены в табл. 1 (стр. 52).

Примечание. Аппарат с двумя поглотительными сосудами дает возможность одновременно определять содержание углерода в двух навесках, что создает известную экономию во времени. Для этого поступают следующим образом: когда газообразные продукты от сжигания первой навески после установления их в бюретке на нулевое деление шкалы переведены из бюретки в поглотительный сосуд 20 (рис 2 и 7) с шаром, а из него — во второй поглотительный сосуд 21, приступают к сжиганию второй навески сплава и, установив на нулевое деление шкалы исходный объем полученной газовой смеси, переводят ее в поглотительный сосуд 20 с шаром. Затем остаток газовой смеси  $O_2$  от сжигания первой навески переводят из второго поглотительного сосуда 21 в бюретку и измеряют объем поглощенного  $CO_2$  (% C) от сжигания первой навески. После этого газовую смесь от сжигания второй

навески переводят из поглотительного сосуда 20 в поглотительный сосуд 21, а из него — в бюретку и производят измерение объема поглощенного  $\text{CO}_2$  (%С) от сжигания второй навески и т. д.

Для подготовки газоанализатора к следующему анализу, не изменяя положения одноканального крана 19, ставят кран 16 в положение *в* (сообщение бюретки с атмосферой), заполняют бюретку до верхнего предела жидкостью из уравнивательной склянки поднятием ее или нагнетанием грушей и устанавливают кран 16 в положение, при котором бюретка разобщается с холодильником (печью) и наружной атмосферой.

Если хотят произвести повторное сжигание одной и той же навески (стр. 48), то в этом случае для наполнения бюретки жидкостью из уравнивательной склянки кран 16 из положения полного разобщения *в* (рис. 8), в котором он должен был находиться (см. стр. 48), следует повернуть в положение *в* для последующего наполнения бюретки жидкостью из уравнивательной склянки. Поворот нужно сделать осторожно с тем, чтобы не выпустить в атмосферу часть газа из сжигательной трубки.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для углерода (графита)

Удельный вес . . . . .	2,2
Температура плавления . . .	3300° С
Температура кипения . . .	4000° С

Атомный вес углерода  
и молекулярные веса его соединений<sup>1</sup>

Атомный вес углерода С . . . . .	12,001115
Соединения углерода	Молекулярный вес
СО . . . . .	28,010515
CO <sub>2</sub> . . . . .	44,009915
BaCO <sub>3</sub> . . . . .	197,34932
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	233,40160

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

CO <sub>2</sub> на С . . . . .	0,27291
BaCO <sub>3</sub> на С . . . . .	0,06086
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,05145

<sup>1</sup> Приведенные в книге атомные веса (массы), а также молекулярные веса некоторых соединений даны на основе таблицы, утвержденной международным союзом чистой и прикладной физики и химии в 1961 г. За единицу шкалы этих атомных весов было принято значение 12 для массы атома изотопа углерода <sup>12</sup>С. Шкалу атомных весов 1961 г. см. в табл. 3 Приложения и [86, 87].

<sup>2</sup> Пересчетные факторы до утверждения их новых числовых значений (теперь на основе атомных весов 1961 г.) приводятся исходя из атомных весов, утвержденных на 1953—1956 гг., что для целей технического анализа практического значения не имеет.

## 5. ДОПУСТИМЫЕ РАСХОЖДЕНИЯ (ОТКЛОНЕНИЯ) ДЛЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА

Допустимые расхождения (отклонения)<sup>1</sup>, приведенные в табл. 1 (а также в соответствующих таблицах для других элементов), характеризуют собой степень точности результатов, которую может обеспечить данный метод определения общего содержания углерода при соблюдении всех предусмотренных условий выполнения анализа одной и той же средней пробы материала.

Максимальное расхождение между параллельными результатами определения общего содержания углерода не должно превышать удвоенной абсолютной величины допустимого *расхождения*, указанного для соответствующего интервала содержания (от — до) этого элемента (см. табл. 1).

Таблица 1

**Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения общего содержания углерода абсорбционно-газообъемным (волюмометрическим) методом**

При общем содержании углерода, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)
от	до	
0,05	0,10	±0,005
0,10	0,20	±0,010
0,20	0,50	±0,015
0,50	1,00	±0,020
1,00	2,00	±0,030
2,00	3,00	±0,040
3,00	5,00	±0,055
5,00		±0,070

**Примечание.** При содержании углерода в сплаве ниже 0,20% до 0,05% следует применять бюретку для интервала 0—0,25% углерода (см. стр. 36). Содержание углерода ниже 0,05% определяют баритовым потенциометрическим методом (см. стр. 25).

Для контроля следует одновременно определять общее содержание углерода тем же методом в стандартном образце (с.о.) того же типа (по названию, сорту, марке) материала, к которому относится и анализируемая проба (см. в Приложении «Общие указания по выполнению анализа», стр. 302, п. 4) [1 (стр. 26—41)].

<sup>1</sup> «Отклонения» (в отличие от «расхождений» без удвоения) относятся к средним результатам определения содержания данного элемента в стандартном образце, которые сопоставляются с заранее известным «установленным содержанием» этого элемента, приведенным в свидетельстве (паспорте) на данный стандартный образец (см. стр. 302, п. 4, б).

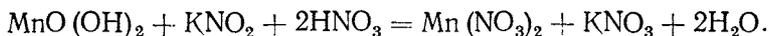
**Б. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГРАФИТА  
И УГЛЕРОДА ОТЖИГА  
(„СВОБОДНОГО“ УГЛЕРОДА)<sup>1</sup>**

**1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ**

Графит и углерод отжига представляют собой формы свободного (элементарного) углерода, встречающиеся в чугунах (особенно в серых) и в графитизированных сталях (углерод отжига)<sup>2</sup>. Обе формы «свободного» углерода: *графит (кристаллическая форма)* и *углерод отжига (аморфная форма)* практически не растворяются при действии на них кислот, в частности разбавленной (1:1; 2:3) азотной кислоты. Таким образом, в результате растворения навески образца в соответствующей кислоте графит и углерод отжига окажутся совместно (практически количественно) в нерастворимом остатке, в котором они и могут быть определены. Вместе с графитом и углеродом отжига в нерастворимом остатке могут присутствовать также кремневая, вольфрамовая (ниобиевая и танталовая) кислоты (см. методы определения содержания кремния и вольфрама).

Связанный (карбидный) углерод в зависимости от состава карбидов (например, Fe<sub>3</sub>C) при растворении сплава в азотной (серной) кислоте легко разлагается, переходит в раствор в коллоидном состоянии, вызывая бурю окраску (предполагается в виде соединения C<sub>47</sub>H<sub>32</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>25</sub>, см. колориметрическое определение содержания углерода, стр. 27); возможно также образование летучих соединений углерода C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> + C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub><sup>+</sup><sub>2</sub>, HCN и др.

В других случаях некоторые карбиды (карбидный углерод), например хрома, молибдена, ванадия, вольфрама, титана и др., частично могут остаться в нерастворимом остатке вместе с графитом и углеродом отжига, что наблюдается при растворении легированных чугунов и сталей. При этих условиях непосредственное использование нерастворимого остатка для определения свободного углерода по понятной причине невозможно. Поэтому должны быть применены дополнительные средства для достижения полного разложения карбидов путем их окисления. Таким окислителем, помимо самой азотной кислоты, является марганцевоокислый калий. Образующийся при этом осадок гидрата двуокиси марганца восстанавливают затем азотистоокислым калием или сернистой кислотой:



<sup>1</sup> См. определение общего содержания углерода на стр. 17 и [1 (стр. 251—253)].

<sup>2</sup> Углерод отжига является продуктом распада цементита Fe<sub>3</sub>C и образуется при длительном нагреве белых чугунов и высокоуглеродистых сталей.

Образующаяся при растворении навески сплава в кислоте коллоидная кремневая кислота, выпадающая частично в осадок, удаляется в виде летучего соединения  $\text{SiF}_4$  прибавлением к полученному раствору фтористоводородной кислоты и последующим его кипячением:



Кремневая кислота образует с фтористоводородной кислотой также растворимую кремнефтористоводородную кислоту  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , вследствие чего при последующем отделении нерастворимого остатка путем фильтрования предупреждается закупорка пор фильтра желеобразной кремневой кислотой. Прибавлением  $\text{HF}$  достигается одновременно более полное разложение других карбидов.

Содержащиеся в сплавах карбиды вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$  при растворении в азотной кислоте окисляются с образованием желтого осадка вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Для предупреждения образования этого осадка такие сплавы растворяют в смеси серной и фосфорной кислот, поскольку фосфорная кислота связывает вольфрамовую кислоту в хорошо растворимое комплексное фосфоровольфрамовое соединение — гетерополикислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , и таким образом графит и углерод отжига оказываются свободными от этого осадка.

Как было отмечено, карбиды хрома и некоторых других элементов достаточно устойчивы против азотной кислоты и поэтому для их разложения требуется большая продолжительность ее воздействия. Вследствие трудности полного разложения таких карбидов определение небольших содержаний свободного углерода в соответствующих легированных сплавах является недостаточно точным. В заключение следует иметь в виду, что точность результатов определения содержания свободного углерода зависит от полноты растворения (разложения) всех карбидов без какого-либо воздействия на графит и углерод отжига, которое могло бы вызвать частичное их окисление (потерю). Некоторым подтверждением правильности и точности результатов анализа является хорошая их сходимость (*воспроизводимость*).

## 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА (ГРАФИТА УГЛЕРОДА ОТЖИГА)

Методы для определения содержания свободного углерода (графита, углерода отжига) в основном те же, что и для определения общего содержания углерода, так как, будучи выделенными в виде нерастворимого остатка при растворении навески образца в кислоте, графит и углерод отжига после их

отфильтровывания могут быть сожжены в токе кислорода, на чем основаны абсорбционно-газообъемный, абсорбционно-весовой и объемный баритовый методы.

Таким образом, отличительным моментом определения содержания свободного углерода является предварительная химическая подготовка навески сплава, вызванная необходимостью отделения свободного углерода от связанного (карбидного) углерода.

Раздельное определение содержания *свободного* и *связанного* (по разности между содержанием *общего* и *свободного* углерода) является примером так называемого «*фазового*» («*рационального*») анализа<sup>1</sup>.

Ниже приводится подробное изложение практического определения содержания свободного углерода абсорбционно-газообъемным (волюмометрическим) методом.

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Определение содержания свободного углерода (графита, углерода отжига) абсорбционно-газообъемным методом

##### *Необходимая аппаратура*

Необходимая аппаратура та же, что и для определения общего содержания углерода (см. стр. 31 рис. 2 и 7).

##### *Необходимые реактивы*

1 Аммоний — персульфат ч. д. а (10%-ный раствор)

2. Асбест ч. д. а мелковолокнистый для тиглей Гуча. Асбест обрабатывают разбавленной (1:5) соляной кислотой при кипячении. Затем сливают кислоту и промывают его несколькими порциями горячей воды для удаления соляной кислоты. Промытый асбест прокачивают при 1000—1100°С в фарфоровой чашке, помещенной в электрическую (силитовую) муфельную печь (желательно в атмосфере кислорода). Хранить асбест следует в закрытом сосуде

Необходимо проверять асбест на содержание в нем углерода, сжигая асбест в трубчатой печи в струе кислорода в таком же количестве, какое применяется при определении свободного углерода и при той же температуре (см. ниже). Найденное в асбесте содержание углерода является поправкой, которую вычитают из результатов определения содержания свободного углерода в анализируемом сплаве (см. стр. 59)

3 Водорода перекись ч. д. а. (5%-ный раствор).

4 Калий азотистокислый (натрий) ч. д. а. (10%-ный водный раствор).

5. Кали едкое (едкий натр) ч. д. а (10%-ный водный раствор).

6. Калий марганцевокислый ч. д. а (раствор, 15 г в 1 л воды).

7. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>.

8. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>

9 Кислота сернистая (насыщенный водный раствор двуокиси серы).

10. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>

11 Кислота фтористоводородная 40%-ная, ч. д. а. (должна содержаться в полиэтиленовом сосуде).

<sup>1</sup> См. стр. 18.

12. Сернофосфорнонатриевая смесь (60 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ч. д. а. растворяют в 1 л воды и к полученному раствору приливают тонкой струей при размешивании 200 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>).

13. Серебро азотнокислое, ч. д. а. (0,2%-ный водный раствор).

### Выполнение определения

0,3—0,5 г средней пробы [1,41] чугуна помещают в виде мелких стружек или порошка в стакан емкостью 200 мл и растворяют в 20—30 мл разбавленной (1:1 или 2:3) азотной кислоты.

При определении графита в белом чугуне навеску увеличивают до 3—5 г; такую же навеску берут при определении свободного углерода в углеродистых и низколегированных сталях и растворяют ее в 40—55 мл разбавленной азотной кислоты.

*Примечание.* При определении свободного углерода в среднелегированных сталях, не содержащих вольфрама, навеску 3—4 г растворяют в 50—60 мл разбавленной (1:3) серной кислоте. По окончании реакции растворения окисляют 10—15 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и нагревают при слабом кипении в течение 10—15 мин.

Стали, содержащие вольфрам, растворяют в количестве 3—4 г в смеси серной кислоты и фосфорнокислого натрия (40—50 мл). После прекращения реакции растворения окисляют 10—15 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и нагревают при слабом кипении в течении 10—15 мин.

О неравномерности распределения графита в пробе см. в примечании на стр. 45—46. Для определения свободного углерода в серых чугунах пробу сплава следует брать в виде кусочков (размером около 3—4 мм), так как при сверлении чугуна происходит выкрашивание графита, что приводит к изменению содержания свободного углерода в пробе. Если же по тем или иным причинам приходится образец сплава сверлить, то готовят такое количество стружки, какое приблизительно необходимо для данной навески, и используют весь насверленный металл, включая мелочь. Учитывая неоднородность некоторых сплавов, в том числе чугунов, по содержанию в них углерода для получения более точных (усредненных) результатов определения содержания свободного углерода можно применять большие навески таких сплавов и растворять их в растворе хлорной меди (см. стр. 73) с последующей обработкой разбавленной азотной кислотой для разложения карбидов.

Растворяют вначале при комнатной температуре в вытяжном шкафу, покрывая стакан часовым стеклом.

Если реакция растворения протекает бурно, то стакан погружают на некоторое время в фарфоровую чашку или в стакан большего размера с холодной водой. По окончании растворения содержимое стакана нагревают на водяной или песчаной бане до 80—90° С и оставляют стоять в теплом месте в течение 1,5—2 ч.

Растворение навески можно считать законченным, если при перемешивании раствора стеклянной палочкой имеющийся в нем темный нерастворимый остаток (графит, углерод отжига) легко подымается кверху (взмучивается) и затем медленно опускается на дно стакана. Если же это не наблюдается, то следует считать, что еще не вся навеска сплава и карбиды успели раствориться. В этом случае следует повторить нагре-

вание, прибавив еще 5—10 мл разбавленной азотной кислоты.

При наличии в растворе хлопьевидного осадка кремневой кислоты, который будет замедлять последующее фильтрование, к горячему раствору приливают по каплям фтористоводородную кислоту (40%) по 0,5 мл на 1 г навески сплава и кипятят 8—10 мин (в вытяжном шкафу) для образования растворимой кремнефтористоводородной кислоты и частично для удаления кремнекислоты в виде  $\text{SiF}_4$ . После этого раствор сплава окисляют раствором марганцевокислого калия (см. ниже).

Примечание. Необходимо следить за тем, чтобы капли  $\text{HF}$  попадали не на стенки стакана, а непосредственно в раствор.

Для определения свободного углерода в твердых сплавах 0,5—1 г пробы в виде небольших кусочков или порошка помещают в большую платиновую чашку (или стакан) емкостью 200 мл и растворяют в 40 мл разбавленной (1:3) серной кислоты; тут же приливают 20 мл разбавленной (1:3) фосфорной кислоты и 30—50 мл (соответственно взятой навеске) концентрированной азотной кислоты. Спустя некоторое время (10—15 мин) приливают осторожно, небольшими количествами 15—25 мл (соответственно взятой навеске) фтористоводородной кислоты и дают протекать реакции в течение 10—15 мин. Затем раствор нагревают до кипения и оставляют стоять в течение 25—30 мин при 90° С.

Полученный раствор переливают в стакан емкостью 400 мл, содержащий 150 мл горячей воды [34—36], и далее, начиная с окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ , поступают так, как описано ниже.

Раствор разбавляют 100—150 мл горячей воды, нагревают до кипения и приливают 10 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  для окисления карбидов и других органических соединений после чего продолжают кипятить еще 10—15 мин (желательно до полного обесцвечивания окраски, вызванной избытком марганцевокислого калия).

В некоторых случаях вместо раствора  $\text{KMnO}_4$  можно применять 10%-ный раствор персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Выпавший осадок гидрата двуокиси марганца (и избыток  $\text{KMnO}_4$ ) восстанавливают, приливая к горячему раствору небольшими количествами (по 1,5—2 мл) 10%-ный раствор  $\text{KNO}_2$  (или сернистой кислоты) до просветления раствора в стакане.

Примечание. Для восстановления двуокиси марганца можно пользоваться также 5%-ным раствором перекиси водорода, разбавленной (1:2) соляной кислотой, а также 10%-ным раствором  $\text{FeSO}_4$ .

Содержащийся в растворе осадок графита и углерода отжига, не охлаждая раствор, отфильтровывают на слой прокаленного (не содержащего органических веществ) мелковоло-

нистого асбеста, находящегося в фарфоровом тигле с сетчатым дном (тигель Гуча), или в цилиндрической стеклянной воронке (см. определение содержания фосфора на стр. 104 и рис. 12).

**Примечание.** Для получения фильтрующего слоя прокаленный мелковолокнистый асбест взмучивают в горячей воде и наливают небольшими количествами в тигель с сетчатым дном или в цилиндрическую воронку (в последнем случае на дно воронки помещают небольшое количество стеклянной ваты), отсасывая воду насосом (см. ниже) или давая ей свободно стекать, пока не образуются достаточно плотный слой асбеста высотой 8—10 мм.

Фарфоровый тигель с сетчатым дном желательно применять такого диаметра, чтобы для последующего сжигания отфильтрованного осадка тигель мог свободно входить в сожигательную трубку печи. Это избавляет от необходимости переносить осадок графита и углерода отжига вместе с асбестом из тигля или воронки в лодочку для сжигания.

Фильтровать следует при некотором вакууме (т. е. при слабом отсасывании жидкости), применяя для этого колбы с тубусом для отсасывания (при массовых анализах удобно пользоваться приспособлением для одновременного фильтрования нескольких осадков).

С этой целью фарфоровый тигель с сетчатым дном вставляют на герметизирующей резиновой прокладке (манжете) в горлышко колбы для отсасывания и приводят в действие водоструйный (или масляный) насос. При фильтровании осадка в цилиндрическую воронку ее вставляют в отверстие резиновой пробки, которой плотно закрывают горлышко указанной колбы.

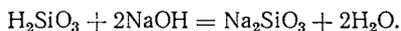
Сначала на асбестовый фильтр сливают (декантируют) прозрачный отстоявшийся раствор, затем осадок графита и углерода отжига промывают в стакане 5—6 раз разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, перенося его одновременно с жидкостью на фильтр. Частички графита, плотно приставшие к стенкам стакана, снимают небольшими количествами прокаленного асбеста, протирая им соответствующие места при помощи стеклянной палочки без резинового наконечника и присоединяют к осадку в тигле (воронке).

Осадок в тигле (воронке) промывают затем 4—5 раз горячим 10%-ным теплым раствором едкого натра, а затем вновь 4—5 раз разбавленной соляной кислотой и, наконец, 5—6 раз горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора (проверка стекающей промывной жидкости раствором азотнокислого серебра).

Для ускорения последующего высушивания асбеста и осадка их промывают два раза чистым этиловым спиртом.

**Примечание.** Промывание осадка раствором едкого натра имеет целью дополнительное удаление коллоидной кремневой кислоты, которая в какой-то мере могла бы затруднять последующее сжигание графита (углерода отжига). Кроме того, кремневая кислота способна абсорбировать коллоидные органические соединения, образующиеся при растворении связанного углерода, т. е. при разложении карбидов железа  $Fe_3C$ , марганца  $Mn_3C$  и

некоторых других (см. «Колориметрический метод определения общего содержания углерода», стр. 27), что может служить причиной завышенных результатов определения содержания свободного углерода. Растворение кремневой кислоты в едком натре протекает по уравнению



В случае фильтрования осадка графита (и углерода отжига) в тигель Гуча, диаметр которого больше диаметра сожигательной трубки, или в стеклянную цилиндрическую воронку (рис. 12) промытый осадок вместе с асбестом переносят, пользуясь пинцетом, количественно в заранее прокаленную фарфоровую лодочку для сжигания (рис. 6) и высушивают при  $105^\circ \text{C}$  35—40 мин (при промывании спиртом высушивают 10—15 мин).

Лодочку с графитом (углеродом отжига) и асбестом помещают в сожигательную трубку электрической печи и сжигают при  $1200\text{—}1250^\circ \text{C}$ , соблюдая все условия, описанные для абсорбционно-газообъемного метода (см. стр. 43). Применение плавня в данном случае является излишним. Вычисление содержания свободного углерода производится так же, как и при определении общего содержания углерода данным методом (см. стр. 50). В полученный результат следует внести поправку на содержание углерода (органических примесей) в асбесте, которая устанавливается «холостым» опытом, проводимым в тех же условиях и с таким же количеством прокаленного асбеста (см. «Необходимые реактивы», стр. 55).

**Примечание.** Сгорание графита и углерода отжига в токе кислорода протекает достаточно быстро, что может привести к частичному окислению его только до СО. Ввиду этого в конце сожигательной трубки (в направлении движения газа), в горячей зоне, при  $700\text{—}750^\circ \text{C}$  следует иметь окись меди или хромовокислый свинец для дополнительного окисления СО в  $\text{CO}_2$  (см. стр. 34).

По разности между общим содержанием углерода и содержанием свободного углерода находят содержание связанного (карбидного) углерода.

Допустимые расхождения в результатах определения содержания свободного углерода см. в табл. 1.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА (ГРАФИТА И УГЛЕРОДА ОТЖИГА)

См стр 51 и табл. 2 (стр 60—61).



Рис. 12. Цилиндрическая стеклянная воронка

**Поправки на давление и температуру для эвдиометров,**

Атмосферное давление мм рт. ст.	Температура									
	18 °C	19 °C	20 °C	21 °C	22 °C	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	
722	0,957	0,953	0,948	0,944	0,939	0,935	0,930	0,924	0,920	
724	0,960	0,956	0,951	0,946	0,942	0,937	0,933	0,927	0,923	
726	0,963	0,958	0,954	0,949	0,944	0,940	0,935	0,930	0,925	
728	0,966	0,961	0,956	0,952	0,947	0,943	0,938	0,932	0,928	
730	0,968	0,964	0,959	0,954	0,950	0,945	0,941	0,935	0,931	
732	0,971	0,966	0,962	0,957	0,952	0,948	0,943	0,938	0,933	
734	0,974	0,969	0,965	0,960	0,955	0,951	0,946	0,940	0,936	
736	0,976	0,972	0,967	0,962	0,958	0,953	0,949	0,943	0,939	
738	0,979	0,974	0,970	0,965	0,960	0,956	0,951	0,946	0,941	
740	0,982	0,977	0,973	0,968	0,963	0,959	0,954	0,948	0,944	
742	0,985	0,980	0,975	0,971	0,966	0,961	0,957	0,951	0,946	
744	0,987	0,983	0,978	0,973	0,969	0,964	0,959	0,954	0,949	
746	0,990	0,985	0,981	0,976	0,971	0,967	0,962	0,956	0,952	
748	0,993	0,988	0,984	0,979	0,974	0,969	0,965	0,958	0,954	
750	0,995	0,991	0,986	0,981	0,977	0,972	0,967	0,961	0,957	
752	0,998	0,993	0,989	0,984	0,979	0,975	0,970	0,964	0,960	
754	1,001	0,996	0,992	0,987	0,982	0,977	0,973	0,967	0,962	
756	1,003	0,999	0,995	0,989	0,985	0,980	0,975	0,969	0,965	
758	1,006	1,001	0,997	0,992	0,987	0,983	0,978	0,972	0,968	
760	1,009	1,004	1,000	0,995	0,990	0,985	0,981	0,975	0,970	
762	1,012	1,007	1,003	0,997	0,993	0,988	0,983	0,977	0,973	
764	1,014	1,010	1,005	1,000	0,995	0,991	0,986	0,980	0,976	
766	1,017	1,012	1,008	1,003	0,998	0,993	0,989	0,983	0,978	
768	1,020	1,015	1,010	1,005	1,001	0,996	0,991	0,985	0,981	
770	1,022	1,018	1,013	1,008	1,003	0,999	0,994	0,988	0,984	
772	1,025	1,020	1,016	1,011	1,006	1,001	0,997	0,990	0,986	
774	1,028	1,023	1,018	1,014	1,009	1,004	0,999	0,993	0,989	
776	1,031	1,026	1,021	1,016	1,011	1,007	1,002	0,996	0,992	
778	1,033	1,028	1,024	1,019	1,014	1,009	1,005	0,999	0,994	
780	1,036	1,031	1,026	1,021	1,017	1,012	1,007	1,001	0,996	
	18 °C	19 °C	20 °C	21 °C	22 °C	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	

Примечание. В отсчет показаний барометра (в мм) следует вносить поправки, вы-

Таблица 2

калиброванных при 20°C и 760 мм. рт. ст.

27 °C	28 °C	29 °C	30 °C	31 °C	32 °C	33 °C	34 °C	35 °C
0,914 0,917 0,920 0,922 0,925	0,910 0,912 0,915 0,918 0,920	0,904 0,907 0,909 0,912 0,915	0,899 0,901 0,904 0,906 0,909	0,893 0,896 0,898 0,901 0,904	0,888 0,890 0,893 0,895 0,898	0,882 0,885 0,887 0,890 0,892	0,877 0,879 0,882 0,884 0,887	0,871 0,874 0,876 0,879 0,882
0,928 0,930 0,933 0,936 0,938	0,923 0,926 0,928 0,931 0,933	0,917 0,920 0,923 0,925 0,928	0,912 0,914 0,917 0,919 0,922	0,906 0,909 0,911 0,914 0,917	0,900 0,903 0,906 0,908 0,911	0,895 0,897 0,900 0,903 0,905	0,890 0,892 0,895 0,897 0,900	0,884 0,887 0,889 0,892 0,894
0,941 0,943 0,946 0,949 0,951	0,936 0,939 0,941 0,944 0,947	0,930 0,933 0,936 0,938 0,941	0,925 0,927 0,930 0,933 0,935	0,919 0,922 0,924 0,927 0,930	0,913 0,916 0,919 0,921 0,924	0,908 0,911 0,913 0,916 0,918	0,903 0,905 0,908 0,910 0,913	0,897 0,900 0,902 0,905 0,907
0,954 0,957 0,959 0,962 0,965	0,949 0,952 0,954 0,957 0,960	0,943 0,946 0,949 0,951 0,954	0,938 0,940 0,943 0,946 0,948	0,932 0,935 0,937 0,940 0,943	0,926 0,929 0,931 0,934 0,937	0,921 0,923 0,926 0,929 0,931	0,916 0,918 0,921 0,924 0,926	0,910 0,912 0,915 0,917 0,920
0,968 0,970 0,973 0,975 0,978	0,962 0,965 0,967 0,970 0,973	0,957 0,959 0,962 0,964 0,967	0,951 0,953 0,956 0,959 0,961	0,945 0,948 0,950 0,953 0,956	0,939 0,941 0,944 0,947 0,949	0,934 0,936 0,939 0,942 0,944	0,929 0,931 0,934 0,936 0,939	0,923 0,925 0,928 0,930 0,933
0,980 0,983 0,986 0,988 0,991	0,975 0,978 0,981 0,983 0,986	0,970 0,072 0,975 0,977 0,980	0,964 0,966 0,969 0,972 0,974	0,958 0,961 0,963 0,966 0,968	0,952 0,955 0,957 0,960 0,963	0,947 0,949 0,952 0,954 0,957	0,942 0,944 0,947 0,949 0,951	0,935 0,938 0,941 0,943 0,946
27 °C	28 °C	29 °C	30 °C	31 °C	32 °C	33 °C	34 °C	35 °C

читая: до 11°C—1, от 12 до 20°C—2, от 21 до 28°C—3, от 30 до 35°C—4 мм.

## Глава II

### СЕРА

Сера известна с древних времен — около 900 лет до нашей эры; как элемент, она установлена А. Лавуазье в 1777 г

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Необходимость определения содержания серы в чугунах, сталях, ферросплавах, сплавах на основе хрома, никеля, кобальта, молибдена и других элементов, а также в технически чистых и высоко чистых металлах возникает постоянно как в процессе их производства — непосредственно на металлургических заводах (в шихтовых материалах, в жидком металле — при контроле хода плавки и при его выпуске — с целью *маркировки*), так и на машиностроительных и других заводах, потребляющих эти металлы и сплавы.

Контроль за содержанием серы в процессе плавки вызывается и тем, что оно может значительно повышаться по отношению к содержанию в исходной шихте из-за усвоения серы из флюсов, топлива, а также из печных газов.

Тщательный контроль за содержанием серы в железных сплавах вызывается вредным влиянием, которое она в большинстве случаев оказывает на их свойства. Сера находится в сплавах в виде сульфида марганца  $MnS$  и сульфида железа  $FeS$ , а также некоторых других сульфидов  $CaS$ ,  $Al_2S_3$ ,  $CrS$ ; следы серы могут находиться в виде органического соединения — сернистого метила  $(CH_3)_2S$ . Все эти соединения при общем содержании серы выше допустимых пределов заметно снижают механические свойства сталей и других сплавов.

Отрицательное влияние серы проявляется в том, что сернистое железо  $FeS$ , в виде которого сера растворяется в жидкой стали, а также легкоплавкая *эвтектика*  $Fe - FeS$  при затвердевании металла сосредотачиваются по границам зерен феррита; это приводит к нарушению сплошности (связи между зернами) железа, а при последующем нагреве металла до температуры выше точки плавления указанной эвтектики  $Fe - FeS$  возникает явление «*краснолома*». Вредное влияние серы при горячей

механической обработке металла значительно ослабляется связыванием ее в виде сернистого марганца  $MnS$ , температура плавления которого выше, чем у  $FeS$ .

**Примечание.** Явление краснолома иногда наблюдается при повышенном содержании в металле кислорода, что может служить подтверждением близости свойств серы и кислорода, которые наблюдаются в ряде химических соединений (например, в окси- и тиосолях).

Содержание серы в чугунах колеблется в пределах 0,02—0,08%. В сталях сера обычно содержится не более 0,03—0,04%. Только так называемые *автоматные* стали (табл. 1 Приложений) содержат повышенное количество серы — до 0,20% (в отдельных случаях — до 0,35%) \* [27, 101, 190, 275, 276], благодаря чему повышается обрабатываемость их поверхности на станках-автоматах. Подобно фосфору, сера в виде сульфидов железа, марганца и др. легко ликвирует, особенно при повышенном ее содержании; это необходимо иметь в виду при взятии средней пробы сплава для определения в нем содержания серы (см. правила отбора средней пробы металлов и сплавов и подготовки ее для анализа, стр. 317) [35, 36, 40].

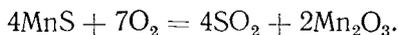
## 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

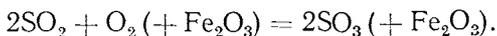
Определение содержания серы в железных и других сплавах, а также в технически чистых и высокочистых металлах может быть выполнено несколькими методами.

#### Объемные методы определения сжиганием навески сплава в атмосфере кислорода (выделение серы в виде двуокиси $SO_2$ )

Подобно определению углерода сжиганием навески сплава в токе кислорода в электрической трубчатой печи (см. стр. 31 и рис 2) может быть определено и содержание серы \*\*. В процессе сжигания навески (при температуре не ниже  $1350^\circ C$ ) содержащаяся в сплаве сульфидная и другая серы окисляется до двуокиси (сернистого ангидрида)  $SO_2$ :



Небольшая часть двуокиси серы может окислиться до трехокиси (серного ангидрида)  $SO_3$  вследствие каталитического действия окиси железа, образовавшейся при сжигании навески



\* См определение содержания фосфора (стр. 86)

\*\* Метод определения серы путем сжигания сплава (стали) в атмосфере кислорода впервые был предложен А Вита [88] По этому методу образующаяся при сжигании двуокись серы поглощается раствором йодид-йодата калия

При высокой температуре (не ниже 1350°) трехокись серы практически полностью термически диссоциирует [89], вновь переходя в двуокись (начинается термическая диссоциация SO<sub>3</sub> около 400° С [90 (стр. 302)]).

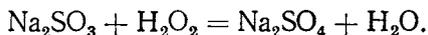
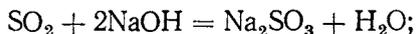
*Примечание.* По литературным данным, при сжигании навески мягкой стали в атмосфере кислорода при 1300° С только 86% общего содержания серы выделяется в виде SO<sub>2</sub>; 8% переходит в SO<sub>3</sub> и 6% остается в образующихся окислах металлов (в лодочке). Из 8% SO<sub>3</sub> 3% уносится с SO<sub>2</sub> в поглотительный раствор, а 5% конденсируется в холодных местах установки.

Навеску необходимо сжигать в атмосфере сухого кислорода во избежание поглощения влагой двуокиси серы и образования сернистой кислоты, которая может конденсироваться в холодных частях установки и не достигать поглотительного сосуда (т. е. теряться). Для понижения температуры плавления сплава и ускорения процесса сжигания к навеске прибавляют некоторые плавни, например, электролитическое железо, медь, олово свинец, окись меди, окись и двуокись свинца, пятиокись ванадия и др. (см стр. 80, п. 5 и там Примечание, а также определенные содержания углерода на стр. 20 и 40).

Образующаяся при сжигании навески двуокись серы может быть поглощена различными растворами.

*Поглощение SO<sub>2</sub> титрованным раствором 0,025N едкого натра, взятым в избытке и содержащим перекись водорода<sup>1</sup>*

В результате поглощения SO<sub>2</sub> в этом случае образуется сернистый натрий:



Избыток раствора едкого натра после поглощения всего SO<sub>2</sub> оттитровывают раствором серной кислоты (0,025N) в присутствии метилового оранжевого индикатора (лучше с добавлением метиленовой сини; применяют также индикаторы бромкрезоловый зеленый или пурпуровый).

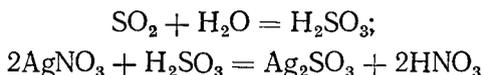
По полученным данным вычисляют содержание серы. Титр раствора едкого натра на серу ( $T_s$ ) устанавливают в тех же условиях по соответствующему стандартному образцу сплава. Установление эквивалентной точки титрования по индикаторам вследствие сильно разбавленного раствора едкого натра является несколько затруднительным, поэтому титрование может быть проведено и потенциометрическим, кондуктометрическим способом [35, 92] (см. стр. 76).

---

<sup>1</sup> Метод Хольтхауза [91].

*Поглощение SO<sub>2</sub> раствором азотнокислого серебра AgNO<sub>3</sub> методом Свободы [93] или водой, содержащей перекись водорода [94]*

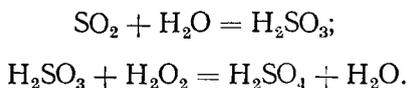
При поглощении SO<sub>2</sub> раствором AgNO<sub>3</sub> образуется осадок сернистокислого серебра и высвобождается эквивалентное количество азотной кислоты:



или



Во втором случае образуется эквивалентное количество серной кислоты:

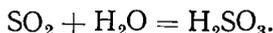


Образовавшуюся кислоту (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) затем титруют раствором едкой щелочи NaOH или борнокислого натрия (буры) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, применяя метиловый оранжевый индикатор в смеси с метиленовым синим, или бромкрезоловый пурпуровый или бромкрезоловый зеленый индикаторы. Титрование может быть проведено и кондуктометрическим методом (см. стр. 76), особенно в случае поглощения SO<sub>2</sub> раствором AgNO<sub>3</sub> (метод Свободы), так как при визуальном титровании по индикатору установление эквивалентной точки затрудняет присутствующий в растворе осадок Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

*Примечание.* При поглощении SO<sub>2</sub> раствором NaOH с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или водой с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> определение серы может быть закончено также весовым способом путем осаждения в кислой среде образовавшихся ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> хлористым барием (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Ba<sup>2+</sup> = BaSO<sub>4</sub>) и взвешиванием прокаленного осадка сернокислого бария [фактор для пересчета BaSO<sub>4</sub> на серу равен 0,13737 (см. стр. 71)].

*Поглощение SO<sub>2</sub> водой с одновременным окислением йодом*

При поглощении SO<sub>2</sub> водой образуется сернистая кислота:



При одновременном титровании раствором йода эта кислота окисляется в серную кислоту в процессе самого поглощения SO<sub>2</sub> водой [95, 96, 1 (стр. 253—259)]<sup>1</sup>.



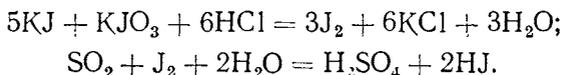
<sup>1</sup> Метод предложен В. Хиртом на Витковицком заводе (г. Острава, ЧССР).

Индикатором служит крахмал, раствор которого заранее добавляют к воде, применяемой для поглощения  $\text{SO}_2$ . Титрование заканчивают, когда жидкость в поглотительном сосуде от избыточной капли раствора йода окрасится в устойчивый слабо-синий цвет.

На основании количества *мл* раствора йода, пошедших на это титрование, вычисляют содержание серы в анализируемом образце. Титр раствора иона на серу  $T_s$  устанавливают в тех же условиях по соответствующему стандартному образцу сплава.

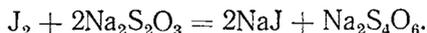
*Поглощение  $\text{SO}_2$  солянокислым раствором  $\text{KJ}$  с последующим титрованием раствором  $\text{KIO}_3$*

Серу в виде двуокиси можно выделить также прокаливанием навески сплава при  $1350\text{—}1400^\circ\text{C}$  в атмосфере углекислого газа [97]. Для этого навеску смешивают в лодочке с двойным по весу количеством  $\text{MgO}$  (с целью адсорбции выделяющейся при сжигании пятиокиси фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  и обеспечения необходимой пористости) и с порошкообразным химически чистым (х. ч.) углем или железом, имеющим высокое содержание углерода (для ускорения разложения сульфатов). Образующуюся  $\text{SO}_2$  поглощают раствором  $\text{KJ}$ , содержащим  $\text{HCl}$ , и титруют затем раствором  $\text{KIO}_3$  (0,0125 *Н*) в присутствии крахмала до появления синей окраски:



Продолжительность определения около 10 *мин*.

Имеются и другие варианты объемных методов определения содержания серы сжиганием навески сплава в атмосфере кислорода с применением растворов йодистого и йодноватокислого калия как в качестве поглотителей двуокиси серы, так и для титрования [98—100]. По некоторым из этих вариантов, при которых в результате протекающих реакций выделяется свободный йод, а также при методе, по которому двуокись серы поглощается непосредственно слабым раствором йода (взятым в избытке), для последующего титрования йода используют раствор тиосульфата натрия в присутствии крахмала [36, 98—100]:



При сжигании навески сплава в токе кислорода (рис. 13, см стр. 77) образуется достаточно большое количество окислов железа и других элементов, особенно при определении содержания серы в чугунах, поступающих на анализ в виде порошка и мелких стружек. Окислы железа уносятся током кислорода, скорость пропускания которого при определении содержания серы должна быть большой (около 2—3 *л/м*), и часто

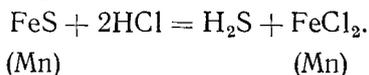
падают в сосуд с поглотительной жидкостью. Вследствие этого жидкость становится мутной и окрашенной в бурый цвет взвешенными в ней частичками окислов, что затрудняет последующее титрование. Кроме того, окислы железа оседают также в конце сожигательной трубки 11, вследствие чего некоторое количество двуокиси серы может адсорбироваться ими, особенно когда они остывают, и, таким образом, результаты анализа окажутся несколько заниженными. Поэтому необходимо предупредить попадание окислов железа в поглотительный сосуд 14; это достигается включением в систему по пути движения газов стеклянной U-образной трубки 13 или трубки, имеющей расширенную часть (подобно пипетке) и наполненной предварительно высушенной ватой. Вату следует менять по мере ее загрязнения окислами железа (после сжигания каждых 5—8 навесок). Лучший результат в задержании окислов железа может быть достигнут, если в горячую зону сожигательной трубки (500—600° С) поместить со стороны выходного ее конца на расстоянии около 2—2,5 см от лодочки 18 с навеской пористый огнеупорный цилиндрический вкладыш 19 (фильтр) длиной около 1 см и диаметром несколько меньше внутреннего диаметра сожигательной трубки с тем, чтобы образовался небольшой просвет (зазор) для свободного выхода газов из трубки в поглотительный сосуд. В этом случае высокотемпературная (рабочая) зона сожигательной трубки (печи) должна быть достаточной для размещения в ней лодочки с навеской сплава и вкладыша на указанном от нее расстоянии (для этого между лодочкой и пористым вкладышем помещают кусок прокаленной лодочки 20). При этих условиях окислы железа будут задерживаться преимущественно в этой же горячей зоне трубки и таким образом адсорбция ими  $\text{SO}_2$  будет практически неощутимой.

Пористый огнеупорный фильтр перед употреблением должен быть хорошо прокален в токе кислорода при той же температуре, при которой проводится и сжигание навески сплава (1300—1400° С); его следует своевременно заменять при заполнении окислами. Во избежание смещения пористого фильтра под давлением струи кислорода в сожигательную трубку следует вставлять с выходного конца в качестве упора небольшого диаметра (около 3 мм) фарфоровую или кварцевую палочку или трубку 22, длина которой соответствовала бы расстоянию между пористым вкладышем и внутренним торцом резиновой пробки, которой закрывается выходное отверстие сожигательной трубки. При пользовании подобным фильтром не рекомендуется применять легкоплавкие добавки (олово, свинец и др.), пары которых быстро закупоривают поры фильтра. Окислы, накапливающиеся в сожигательной трубке (перед фильтром), также необходимо удалять после сжигания нескольких навесок. Как уже было отмечено, вся внутренняя система установки (аппаратуры) при сжигании навески сплава в токе кислорода и вы-

делении серы в виде  $\text{SO}_2$  не должна содержать влагу вследствие большой способности ее поглощать  $\text{SO}_2$ , так как образующаяся при этом сернистая кислота будет конденсироваться в более холодных частях установки и не достигнет сосуда с поглотительной жидкостью, что приведет к пониженным результатам анализа (см. Примечание на стр. 64).

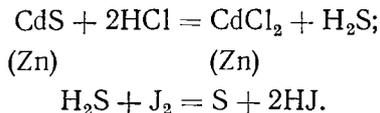
#### Определение выделением серы в виде сероводорода $\text{H}_2\text{S}$ <sup>1</sup>

При растворении навески образца сплава в соляной (серной, фосфорной) кислоте сульфиды железа, марганца и других элементов также растворяются, в результате чего образуется газообразный сероводород:

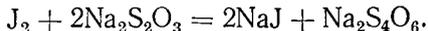


Выделяющийся сероводород поглощается содержащими уксусную кислоту растворами уксуснокислого кадмия  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  или цинка  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , а также их смесью, образуя соответственно желтый осадок сернистого кадмия  $\text{CdS}$  или белый осадок сернистого цинка  $\text{ZnS}$ . Для поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  можно применять и аммиачные растворы этих солей. Окончание определения серы может быть проведено объемным [102] (по Рейнгардту) или весовым [103] (по Шульте) методами.<sup>1</sup>

По первому способу осадок  $\text{Cd}(\text{Zn})\text{S}$  растворяют в соляной кислоте непосредственно в поглотительном сосуде, одновременно окисляя раствором йода (путем титрования) образующийся при этом сероводород до элементарной серы. Титрование проводят в присутствии крахмала до появления синей окраски:



Можно также прибавить избыток раствора йода и затем оттитровать этот избыток раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски, вызванной избытком йода в присутствии крахмала:



На основании полученных данных, зная титр раствора йода на серу ( $T_s$ ), вычисляют содержание серы в анализируемом материале.

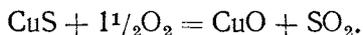
По второму способу в поглотительный сосуд с осадком  $\text{CdS}$  приливают раствор сернокислой меди  $\text{CuSO}_4$ ; при этом проис-

<sup>1</sup> Подробное описание практического выполнения этого метода см. в работе [1 (стр. 259—266)].

ходит реакция обмена (вследствие значительной меньшей величины произведения растворимости сернистой меди  $PP_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$  по сравнению с  $PP_{\text{CdS}} = 1 \cdot 10^{-29}$ ), в результате которой желтый осадок CdS растворяется и замещается осадком сернистой меди CuS черного цвета:

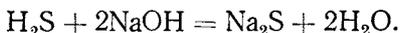


Осадок CuS отфильтровывают, промывают, прокаливают и затем взвешивают образовавшуюся окись меди

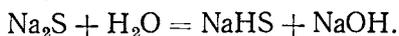


Фактор для пересчета CuO на S равен 0,40314.

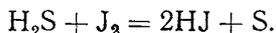
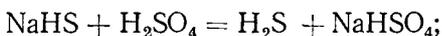
Имеется и другой вариант изложенного выше метода, по которому выделяющийся сероводород поглощается раствором едкого натра с образованием сульфида натрия:



Образующийся  $\text{Na}_2\text{S}$  легко подвергается гидролизу с образованием гидросульфида и едкого натра:



При последующем подкислении раствора серной или соляной кислотой вновь выделяется сероводород, который и окисляют (путем титрования) раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски:



На основании полученных данных вычисляют содержание серы (см. выше).

При определении содержания серы методом выделения ее в виде  $\text{H}_2\text{S}$  на точность результатов могут влиять такие факторы, как частичное окисление сульфидов на поверхности анализируемого сплава (особенно если проба сплава находится в виде стружки) и образование в процессе растворения навески сплава в кислоте фосфина  $\text{PH}_3$ , который может поглощаться соответствующим реактивом одновременно с  $\text{H}_2\text{S}$ .

Возможно также выделение части серы в виде органических соединений, например сернистого метила (диметилсульфида)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , который не поглощается указанными реактивами, вследствие чего эта часть серы будет теряться.

Резиновые трубки и пробки, служащие для соединения отдельных частей прибора, в котором ведут анализ, содержат соединения серы, при действии на которые паров кислоты могут выделяться некоторые соединения серы, также влияющие на результаты ее определения.

Учитывая известную эмпиричность метода выделения серы в виде  $H_2S$ , необходимо, чтобы титр раствора йода на серу ( $T_S$ ) устанавливался по стандартному образцу (см. «Общие указания» в Приложении, стр. 302, п. 4, б).

**Примечание.** Описанный метод определения содержания серы в железных сплавах выделением ее в виде сероводорода еще относительно недавно имел всеобщее распространение в практике заводских и других химических лабораторий. С началом широкого производства легированных сталей и сплавов применение этого метода стало весьма ограниченным по той причине, что многие из этих сталей и сплавов, в отличие от углеродистых (например, кислотоупорные, жаропрочные и др.), не растворяются полностью или вовсе в соляной (серной) кислоте, что является основным условием для применения данного метода. Кроме того, некоторые легирующие элементы (их ионы), реагируя с образующимся при растворении сплава сероводородом (см. выше), тут же связывают серу в виде сульфидов  $CuS$ ,  $MoS_3$  и других, трудно растворимых в кислотах, что также приводит к неполному выделению  $H_2S$ .

Отмеченные причины, а также большая продолжительность выполнения анализа (25—40 мин) привели в настоящее время к практически полному вытеснению рассматриваемого метода определения серы и к замене его более универсальным и быстрым методом — сжиганием навески сплава в атмосфере кислорода (см. стр. 63 и 76).

Однако метод выделения серы в виде сероводорода иногда находит применение и для таких металлов и сплавов, которые, с одной стороны, нелегко растворяются в соляной (серной) кислоте, с другой стороны, плохо сгорают в токе кислорода (к тому же если они имеют очень низкое содержание серы, что вынуждает применять достаточно большие навески — 5—10 г). Это относится, например, к определению серы в металлическом хrome, в высоколегированных хромоникелевых сплавах и др.

Преимуществом этого метода [104] является возможность проведения определения серы из навески 5—10 г. Полное растворение навески подобных металлов и сплавов достигается в 60%-ной фосфорной кислоте при 320—330° С нагреванием на масляной бане. Растворение ведут в кварцевой колбе в атмосфере углекислого газа. Точность метода — 0,002%; продолжительность выполнения определения около трех часов (метод применим для контрольных анализов).

*Определение содержания серы выделением ее в виде сероводорода  $H_2S$  путем нагревания навески при 1250° С в атмосфере очищенного водорода или водорода, содержащего хлористоводородный газ  $HCl$  [105]*

При этом методе по истечении одного часа выделение  $H_2S$  обычно заканчивается. Поглощение  $H_2S$  и последующее окончание определения содержания серы производится, как описано выше (по Рейнгарду или по Шульте). Для проверки полноты выделения серы в виде  $H_2S$  ставят контрольный сосуд с поглотительным раствором. Данный метод рекомендуется для определения содержания серы в ферромолибдене и ферровольфраме.

Определение окислением серы в серную кислоту и взвешиванием  
в виде серноокислого бария  $\text{BaSO}_4$

Окисление серы, содержащейся в железных сплавах в виде сульфидов  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$  и др., в серную кислоту может быть достигнуто растворением навески образца в концентрированной азотной кислоте (в присутствии азотноокислого калия), в царской водке, а также в смеси соляной кислоты и брома, например:



В тех же случаях, когда сплав в указанных кислотах частично или вовсе нерастворим (некоторые ферросплавы и др.), навеску его сплавляют с окислительным *плавнем*, обычно с перекисью натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или со смесью перекиси натрия и углекислого натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Плавень берут в 8—10-кратном количестве по отношению к навеске сплава; сплавление проводят в никелевом или железном тигле при 650—750° С. В процессе сплавления сера окисляется в серную кислоту, которая образует одновременно растворимую натриевую соль:



При выщелачивании полученного *плава* водой при кипячении в присутствии 15—20 капель спирта для восстановления марганцовистой кислоты серноокислый натрий переходит в раствор наряду с солями кремневой, хромовой, вольфрамовой, молибденовой, ванадиевой и частично с марганцовистой, ниобиевой, танталовой кислот, а также с алюминатом и др. В то же время железо, марганец, титан, цирконий, основная часть ниобия, тантала окажутся в осадке в виде гидратов окисей и других соединений. Раствор отфильтровывают; промытый осадок рекомендуется слегка прокалить и вторично сплавить с тем же плавнем. Полученный плав следует, как и в первый раз, выщелочить водой, отфильтровать осадок и присоединить фильтрат к ранее полученному фильтрату.

Раствор, полученный при разложении навески сплава кислотами (см. выше), или фильтрат от осадка гидратов подкисляют соляной кислотой и выпаривают два-три раза с  $\text{HCl}$  досуха для удаления мешающей в дальнейшем азотной кислоты и с целью выделения кремневой (вольфрамовой, ниобиевой, танталовой) кислоты. Удаление азотной кислоты легко достигается и нагреванием раствора с солянокислым гидразином  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  и последующим выпариванием раствора до густой консистенции. После этого к содержимому стакана приливают  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, держат его 5 мин при умеренном нагревании. Затем разбавляют раствор горячей водой, кипятят 5—6 мин и отфильтровывают осадок.

В фильтрате (объемом 125—150 мл) серную кислоту (ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ) осаждают раствором хлористого бария:



Присутствующее в растворе трехвалентное железо (что имеет место при растворении сплава в кислотах) предварительно восстанавливают металлическим алюминием или цинком во избежание соосаждения его с сернокислым барием в виде соединения  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при последующем прокаливании которого сернокислое железо разлагается и образуется  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , что влечет за собой потерю части серы<sup>1</sup>:



Железо лучше всего предварительно отделять путем экстрагирования его серным эфиром или амилацетатом из концентрированного солянокислого раствора.

Подобным же образом ведет себя и трехвалентный хром, который можно заранее отделить раствором аммиака (1:3) с переосаждением осадка.

Отделение железа, хрома и других мешающих ионов от ионов серной кислоты может быть достигнуто хроматографическим способом [107] при помощи ионообменных адсорбентов марок СБС, Амберлит и др.

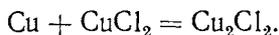
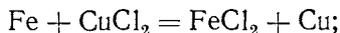
Раствор с осадком  $\text{BaSO}_4$  оставляют стоять до следующего дня для образования более крупных кристаллов, менее загрязненных посторонними соединениями в результате протекшей рекристаллизации осадка.

Полное осаждение сернокислого бария может быть достигнуто в течение 1—1,5 ч, если к раствору после осаждения  $\text{BaSO}_4$  тут же прибавить насыщенный раствор пикриновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  или олеата калия  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$  [108, 109], а также спирта в количестве  $\frac{1}{3}$  от общего объема раствора.

Хорошо осевший осадок сернокислого бария отфильтровывают на плотный фильтр, промывают его сначала 5—6 раз промывной жидкостью (содержащей 10 мл 10%-ного раствора хлористого бария и 20 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> в 1 л воды), а затем холодной водой до удаления из осадка хлоридов (ионов хлора). Промытый осадок после его высушивания и сжигания фильтра прокаливают при 950° С, охлаждают и взвешивают. Умножением веса осадка  $\text{BaSO}_4$  на фактор 0,13737 находят содержание серы в сплаве, выражая его в процентах. Одновременно с выполнением анализа сплава на содержание серы следует проводить «глухой» опыт со всеми применяемыми по ходу анализа реактивами (в тех же количествах) для внесения поправки в полученные результаты.

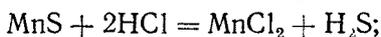
<sup>1</sup> Имеются литературные данные [106], отмечающие, что восстановление трехвалентного железа не сказывается на изменении результатов анализа.

По одному из вариантов весового метода определения серы в виде  $\text{BaSO}_4$  при низком содержании фосфора навеску сплава 4—5 г подвергают действию солянокислого раствора двойной медно-аммонийной хлористой соли. В результате этого все металлические компоненты сплава, являющиеся менее электроположительными по отношению к меди и обладающие соответственно большей упругостью растворения, перейдут в раствор:



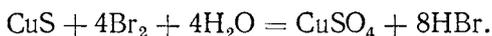
Сера останется в нерастворимом остатке преимущественно в виде  $\text{CuS}$ .

Сульфиды железа  $\text{FeS}$  и марганца  $\text{MnS}$  будут при этом растворяться в соляной кислоте с выделением сероводорода, который образует с ионами меди осадок сернистой меди:



В нерастворимом остатке будут содержаться также карбиды (см. определение содержания углерода, стр. 56), некоторые неметаллические включения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на бумажный фильтр, содержащий бумажную массу; промывают водой, содержащей немного подкисленного раствора соли меди (см. выше), и два-три раза — холодной водой; затем обрабатывают остаток вместе с фильтром в вытяжном шкафу жидким бромом (2 мл) в присутствии воды и соляной кислоты при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. Далее раствор кипятят для удаления всего брома, в результате чего сульфиды полностью окисляются в сульфаты:



Одновременно окисляются и карбиды железа (марганца и др.):



В полученном горячем растворе (если необходимо, предварительно отфильтрованном) осаждают сульфат-ионы раствором хлористого бария. После отстаивания осадка  $\text{BaSO}_4$  его отфильтровывают, прокаливают и взвешивают; по весу осадка вычисляют содержание в сплаве серы (см. выше, стр. 72).

Преимуществом этого метода является возможность применения большой навески сплава, что повышает точность результатов, особенно при низком содержании серы. Не менее существенным является и то, что основное количество железа

отделяется перед осаждением  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов хлористым барием, чем устраняется возможность адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов осадком  $\text{BaSO}_4$  с образованием некоторого количества двойной соли  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , что, как было уже отмечено выше, приводит к пониженным результатам анализа [34]. Одновременно с анализом проводят «глухой» опыт для внесения поправки (см. стр. 72).

Определение серы осаждением ее в виде  $\text{BaSO}_4$  может быть закончено объемным комплексометрическим методом, путем титрования сернокислого бария раствором двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенно — ЭДТА — натрия, трилон Б) [20, 36, 110].

### Колориметрические методы определения

Колориметрические методы применяют обычно для определения небольших (*микро*) содержаний серы (менее 0,005%).

Один из этих методов основан на выделении серы в виде сероводорода прокаливанием сплава в атмосфере водорода (см. стр. 70) при 1250—1350° С. Образующийся сероводород поглощают раствором (0,005*N*) едкого натра, в результате чего получают сернистый натрий  $\text{Na}_2\text{S}$ . К полученному раствору, содержащему сернистый (и едкий) натрий, в мерной колбе емкостью 50 мл приливают 1 мл раствора (6*N*) серной кислоты, разбавляют 40 мл воды, затем приливают 0,1 мл 2%-ного раствора солянокислого или сернокислого *диметилпарафенилендиамина* и 0,05 мл 5%-ного раствора хлорного железа и разбавляют до метки. Интенсивность возникшей голубой окраски раствора (его оптическую плотность) измеряют на фотоколориметре моделей ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315), а также на спектрофотометре СФ-4 (см. стр. 306) или же, пользуясь визуальным колориметром КОЛ-1М. Процентное содержание серы находят, применяя в первых двух случаях соответствующие калибровочные графики, а в последнем случае — стандартный раствор, который готовят описанным способом, исходя из титрованного раствора сернистого натрия. Чувствительность метода составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$  [36, 111, 112].

Другой колориметрический метод определения содержания серы основан на сжигании навески сплава в токе кислорода и поглощении образующейся двуокиси серы  $\text{SO}_2$  раствором двууглекислого натрия. После подкисления этого раствора к нему прибавляют раствор фуксина. По истечении определенного времени к раствору прибавляют формальдегид, дают раствору постоять для развития окраски и измеряют светопоглощение полученного раствора при длине волн 580 мк [113]. Существенным при этом методе (а также и при других колориметрических методах) определения содержания серы является тщательное

соблюдение всех условий, в том числе контроль за продолжительностью, установленной для отдельных стадий анализа.

Для определения микрограммовых (*мкг*) содержаний серы (от 0 до 30 *мкг*) в никеле, его сплавах и в других металлах предложен высокочувствительный колориметрический метод. Двуокись серы, образующаяся при сжигании образца в высокочастотной индукционной печи, в атмосфере кислорода абсорбируется раствором тетрахлормеркурата (II) натрия  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ , затем к этому раствору прибавляют солянокислый парарозанилин  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_3$  и формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$ , в результате чего возникает пурпуровая окраска; оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волн 560 *ммк* (см. стр. 306). Содержание серы находят по калибровочной кривой. Определение содержания серы этим методом занимает мало времени [114].

Среди других колориметрических методов определения небольших (микро) содержаний серы в металлах и сплавах следует указать на метод, основанный на каталитическом влиянии сульфид-ионов ( $\text{S}^{2-}$ ) на скорость йод-азидной реакции  $2\text{NaN}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + 3\text{N}_2$  [115, 116]. При этом методе серу из металла выделяют в виде  $\text{H}_2\text{S}$  растворением навески пробы в кислоте. Сероводород поглощают раствором едкого натра, в результате чего образуется сернистый натрий, который и участвует в реакции. Для этого аликвотную часть полученного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , подкисленную уксусной кислотой (до  $\text{pH}=5$ ) с добавлением ацетатного буфера ( $\text{pH} = 5,3$ ), прибавляют к йод-азидному раствору  $\text{KJ} + \text{NaN}_3 + \text{J}_2$ , содержащему крахмал, вследствие чего интенсивность его окраски ослабевает из-за каталитического действия  $\text{S}^{2-}$ -ионов. По истечении 10 *мин* к раствору приливают насыщенный раствор  $\text{CdSO}_4$  в качестве «стоп-раствора» против каталитического действия  $\text{S}^{2-}$ -ионов. Светопоглощение (оптическую плотность) раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-М (см. стр. 315), или ином при красном светофильтре (680 *ммк*), или на спектрофотометре СФ-4 (см. стр. 306). Содержание серы находят по калибровочной кривой. Стандартные растворы готовят прибавлением к йод-азидному раствору расчетных количеств стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , крахмала и по истечении 10 *мин* — насыщенного раствора  $\text{CdSO}_4$  (некоторые рецептурные детали, относящиеся к приготовлению йод-азидной смеси, созданию нужного значения  $\text{pH}$  растворов и др. здесь не приводятся). Продолжительность определения содержания серы этим методом составляет 2,5—3 *ч*; точность метода 10% (отн.).

Известны также *нефелометрические* и *турбидиметрические* методы определения содержания серы, основанные на окислении ее и осаждении в виде  $\text{BaSO}_4$  в коллоидном состоянии, однако эти методы не имеют заметного применения при анализе сплавов [36].

## Физико-химические методы определения

Физико-химические (кондуктометрические) методы определения малых содержаний серы в сплавах основаны на сжигании навески сплава в токе кислорода и поглощении выделяющейся в результате окисления серы ее двуокиси  $\text{SO}_2$  растворами перекиси водорода [117] или раствором йода [118] с измерением электропроводности этих растворов в процессе поглощения  $\text{SO}_2$ . Чувствительность метода составляет 0,2—0,3  $\mu\text{S}$ . Для определения содержания серы, в том числе малых ее концентраций, перспективным является метод газовой хроматографии. Имеются методы одновременного определения содержания серы и углерода из одной навески [117] (см. определение содержания углерода, стр. 20)

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Определение содержания серы сжиганием навески в атмосфере кислорода с йодометрическим окончанием

(Сущность метода см. на стр. 63, 65. Общие указания см. в Приложениях. стр. 302).<sup>1</sup>

##### *Необходимая аппаратура*<sup>2</sup>

Определение содержания серы данным методом проводится на установке (аппаратуре), схема которой показана на рис. 13. В нее входят приборы, указанные ниже.

1. Трубчатая горизонтальная печь 6 с силитовыми нагревательными стержнями (подробное описание см. стр. 31 и на рис. 14). Необходимая рабочая температура печи 1350—1400°С. (см. стр. 33 о применении печи с индукционным и радиочастотным нагревом.) [284].

2. Реостат 8 (описание см. на стр. 33, п. 2). Вместо реостата удобно пользоваться саморегулирующим автотрансформатором или печью с биметаллическим реле для автоматического регулирования нагрева на заданную температуру.

3. Амперметр 9 (см. стр. 33, п. 3)

4. Термопара 7 и милливольтметр 10 с температурной шкалой на 1600°С (см. стр. 33, п. 4).

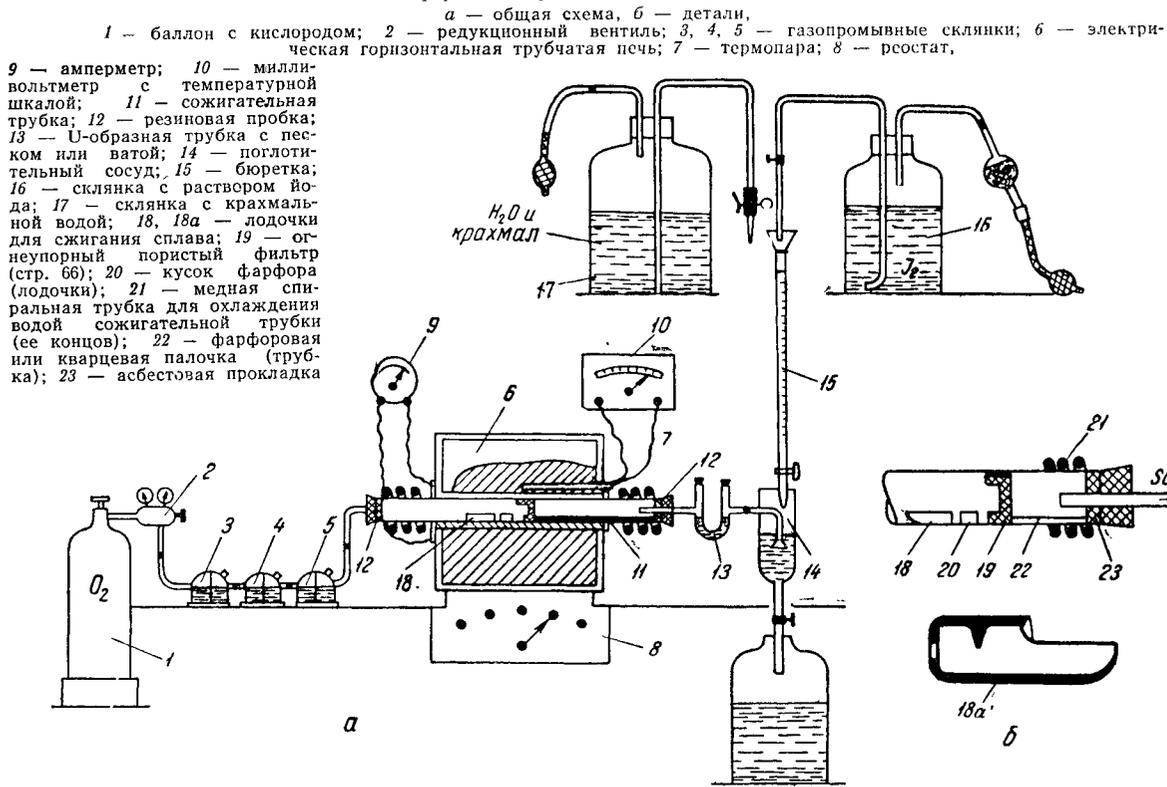
5. Фарфоровая неглазурованная или муллитовая сожигательная трубка 11 (см. стр. 33, п. 5). Концы трубки должны выступать из печи не менее чем на 15 см; это вызывается высокой рабочей температурой печи и быстрым током кислорода, при которых проводится сжигание навески, что может вызвать обгорание резиновых пробок, которые вставляют в оба отверстия (конца) трубки (см. ниже п. 6). При определении содержания серы в сожигательную трубку не следует помещать медную сетку или хромовокислый свинец (как это рекомендуется делать для определения содержания углерода, см. стр. 34).

Сожигательную трубку после каждых 10—15 сжиганий навесок следует прочищать внутри для удаления из нее образовавшихся окислов железа и других металлов, адсорбирующих двуокись серы. Для этого пользуются металлическим «е ж и к о м»; после каждых 40—50 сжиганий трубку следует заменять новой (бывшая в употреблении трубка может быть использована для

<sup>1</sup> Необходимо ознакомиться с материалом, изложенным на стр. 62—67.

<sup>2</sup> В литературе [119] приводится описание автоматических приборов для определения содержания серы этим методом.

Рис. 13 Установка для определения содержания серы методом сжигания сплава в атмосфере кислорода с йодометрическим окончанием:



определения углерода). Новая фарфоровая трубка перед употреблением должна быть внутри тщательно очищена от пыли и др. и затем прокалена по всей длине в самой трубчатой печи (см. п. 1) в течение 10—15 мин при 1300—1350° С с одновременным пропуском азота и кислорода.

6. Резиновые пробки 12, которыми закрывают оба конца сожигательной трубки (см. стр. 34, п. 6). В отверстие, проделанное в каждой пробке, вставляют стеклянные трубки, которые служат для соединения печи (сожигательной трубки) с другими приборами установки. Концы сожигательной трубки в местах, где находятся резиновые пробки, должны снаружи хорошо охлаждаться водой, пропускаемой через медную спиральную трубку, или путем окутывания их увлажненными полосками ткани.

7. Фарфоровые (муллитовые) неглазурованные лодочки 18 для сжигания навески образца (см. рис. 6, стр. 35). Лодочки должны быть предварительно прокалены в течение 3—4 ч при 1300—1400° С в силиковой муфельной печи (см. стр. 35 и рис. 14), затем погружены в холодную воду на 2—3 мин для проверки термической стойкости и тут же извлекаются и вторично прокалены до полного удаления из них влаги (см. стр. 35, п. 7). Для удержания окислов железа, образующихся при сжигании сплава (см. стр. 35 и ниже п. 10), следует применять специальные лодочки 18а с козырьком и внутренней заслонкой (рис. 13). Прокаленные лодочки хранят в закрытом сосуде (например, в эксикаторе, крышку которого в этом случае не следует смазывать вазелином).

Примечание. Для арбитражных определений содержания серы предварительное прокаливание лодочек следует производить в самой трубчатой печи в тех же условиях, при которых определяют серу в анализируемом сплаве, т. е. в токе кислорода и при соответствующей температуре (см. ниже определение содержания серы, стр. 80). Обжиг лодочек продолжают до тех пор, пока раствор (крахмальна вода) в поглотительном сосуде 14, предварительно окрашенный несколькими каплями раствора йода, перестанет обесцвечиваться газами, выделяющимися из сожигательной трубки (лодочки). По мере обесцвечивания раствора к нему прибавляют из бюретки по каплям раствор йода до наступления устойчивой слабо-синей окраски и лишь после этого можно считать, что лодочки не содержат летучих соединений ( $\text{SO}_2$  и др.), восстанавливающих йод.

8. Крючок (см. стр. 35, п. 8).

9. Система поглотительных сосудов для осушки кислорода, поступающего из баллона 1 в сожигательную трубку:

а) газопромывные склянки Тищенко (или др.) 3, 4 с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для улавливания паров воды. Для очистки кислорода от возможных следов двуокиси серы можно применять двуокись марганца гранулированную или на пемзе, которую помещают в дополнительную склянку Тищенко или в склянку другой формы;

б) газопромывная склянка Тищенко 5 (с нижней пробкой) со стеклянной (или гигроскопической) ватой для улавливания следов серной кислоты, которая может уноситься током кислорода из сосудов 3, 4.

10. U-образная стеклянная трубка 13, закрываемая плотными пригнанными резиновыми пробками. Содержит свежeproкаленный кварцевый песок (можно применить также обычную или стеклянную предварительно высушенную вату) для удержания окислов железа и других металлов, уносимых током кислорода в процессе сжигания навески. При пользовании песком сверху него (под обе пробки) кладут томпоны из ваты. Вместо U-образных трубок можно применять обычные трубки, имеющие расширенную часть (как у пипетки емкостью 50 мл), которую заполняют обычной или стеклянной ватой. Песок (обычную или стеклянную вату) по мере загрязнения окислами железа следует заменять свежим (см. стр. 66, 67 о пористом огнеупорном фильтре 19).

11. Поглотительный сосуд 14 высотой около 15—18 см и диаметром 5—5,5 см, в который наливают воду с крахмалом для поглощения дву-

окиси серы. В нем же производится титрование образовавшейся сернистой кислоты раствором йода.

Поглотительный сосуд имеет внизу кран для сливания из него жидкости после титрования и воды, которой промывают сосуд. Газ из сожигательной трубки поступает в поглотительный сосуд по стеклянной трубке, нижний шарообразный конец которой имеет ряд мелких отверстий для образования мелких пузырьков поглощаемого газа.

12. Бюретка 15 емкостью 10—25 мл (желательно с автоматической установкой мениска раствора на нулевое деление шкалы) соединена с бутылкой, содержащей титрованный раствор йода.

13. Стальной баллон 1 с редукционным (понижающим давление газа) вентилем 2 для сжатого кислорода, находящегося под давлением 120—150 ат\*.

### Необходимые реактивы и плавы

1. Йод (титрованный раствор). 1,99 г кристаллического дважды возогнанного йода взвешивают в стаканчике с пришлифованной крышкой (в бюксе). Навеску пересыпают через воронку для порошков в коническую колбу емкостью 500 мл, в которую заранее наливают раствор 10 г йодистого калия ч. д. а. в 100 мл воды. Остатки йода в стаканчике смывают в ту же коническую колбу двумя-тремя порциями по 3—4 мл 5%-ного раствора йодистого калия. Закрыв тут же коническую колбу пришлифованной пробкой, осторожно взбалтывают содержащуюся в ней жидкость до полного растворения кристалликов йода (наблюдать за этим следует, освещая колбу снизу электрической лампой). Полученный раствор переливают через воронку в склянку из оражневого стекла (или в склянку, покрашенную снаружи черным лаком) емкостью 6—7 л. Колбу тщательно ополаскивают водой, которую присоединяют к общему раствору в склянке (воду для ополаскивания берут из мерного цилиндра, учитывая взятое для этой цели ее количество с тем, чтобы общий объем раствора в склянке составил 5 л.) После этого содержимое склянки разбавляют водой до 5 л, закрывают горлышко пришлифованной пробкой и раствор хорошо перемешивают. Удалив пробку, горлышко склянки закрывают резиновой пробкой со стеклянной трубкой. Бюретку наполняют раствором йода через эту стеклянную трубку под давлением воздуха, нагнетаемого при помощи резиновой груши, надетой на конец хлоркальциевой трубки, которая вставлена в отверстие пробки, закрывающей горлышко склянки. Удобны бюретки, уровень жидкости в которых автоматически устанавливается на нулевое деление шкалы, а избыточный раствор сливается из бюретки обратно в склянку. 1 мл раствора йода указанной концентрации приблизительно соответствует 0,00005 г серы, что составляет 0,005% этого элемента при навеске сплава 1 г. Можно применять и более концентрированные растворы йода. Титр раствора йода, выраженный в г серы ( $T_S$ ), устанавливают по трем навескам стандартного образца, соответствующего по химическому составу анализируемым сплавам. Для этой цели навески стандартного образца сжигают при тех же условиях (температура, плавень и др.), при которых определяют содержание серы в производственных образцах, и вычисляют титр по формуле

$$T_S = \frac{S_{\%c.o} \cdot H}{v \cdot 100},$$

где  $S_{\%c.o}$  — содержание серы в стандартном образце, %;

$H$  — навеска стандартного образца, г;

$v$  — число мл раствора йода, пошедшее на титрование.

2. Калий йодистый, ч. д. а.

3. Крахмал (растворимый) ч. д. а. 5 г крахмала растирают в фарфоровой ступке с 25—30 мл горячей воды и вливают тонкой струей в

\* См правила по технике безопасной работы в химических лабораториях (стр. 320) и [25, 120, 371].

стакан, содержащий 450—500 мл кипящей воды. К раствору прибавляют 3—5 капель соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и кипятят еще 2—3 мин. Если после охлаждения в растворе наблюдаются сгустки крахмала, то их отфильтровывают.

4 Раствор для поглощения сернистого газа. К 5 л воды приливают 200 мл раствора крахмала (см выше) и хорошо перемешивают.

5 Плавни. Металлическая медь, металлическое олово, металлический свинец, окись меди, окись, двуокись свинца и др. (см. также примечание 2 на этой стр.) Плавни не должны содержать серы более 0,001%, что контролируется их анализом в тех же условиях, в каких проводят определение содержания серы в сплавах (см. ниже).

### Выполнение определения

Сначала заранее включают печь в сеть и постепенным включением реостата (или пользуясь автотрансформатором) нагревают ее до рабочей температуры (1350—1400°С, а для некоторых ферросплавов и до 1500°), в зависимости от химического состава анализируемого сплава (см. стр. 33, 63).

Примечания: 1. Необходимую температуру для сжигания данного сплава (металла) следует устанавливать на основе контрольного определения серы в навеске стандартного образца из материала, аналогичного по составу (см. стр. 302, п. 4, 6). Стандартный образец чугуна для этой цели должен быть в виде куска, от которого по мере надобности берут стружку в количестве, не превышающем потребности в ней на небольшой период времени. Это вызывается тем, что под влиянием кислорода воздуха и других факторов содержание серы в стружке, особенно на ее поверхности, может с течением времени измениться (уменьшиться).

2. О высокотемпературных печах (высокочастотных, радиочастотных) см. в разделе об определении содержания углерода, стр. 33, п. 1).

Одновременно с разогреванием печи берут навески средней пробы от анализируемых сплавов (в виде мелких стружек или порошка) <sup>1</sup> [40].

Величина навески составляет:

Навеска, г	Содержание серы, %
2	До 0,020
1	0,020—0,05
0,5	Выше 0,05

Навеску помещают в прокаленную лодочку 18 или 18а (рис. 13) и добавляют к ней соответствующий плавень (см. «Необходимые реактивы», п. 5).

Примечания: 1. Стружка для определения содержания серы должна быть возможно тоньше и мельче. Крупная стружка спорадически медленнее, не полностью, часто с образованием пузырей, содержащих SO<sub>2</sub>. О приготовлении пробы металла для анализа см. стр. 45 и [1, 40]. Навеска должна быть равномерно размещена по дну лодочки; плавень (чаще всего в количестве 0,5—1 г) помещают сверху навески.

2. В качестве плавней, кроме указанных, можно еще применять:

*феррованадий* (0,2—0,3 г) — при определении серы в нержавеющей (хромовых и хромоникелевых) сталях, ферротитане, феррофосфоре, ферротантале, феррониобие, в металлическом кобальте, зеркальном чугуне, твердых сплавах;

<sup>1</sup> См. правила посылки проб на химический анализ, стр. 317.

*окись кобальта* ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) 0,5 г и *мягкая сталь* (1 г) — при определении содержания серы в ферромарганце;

*окись кобальта* (1—2 г) и *мягкая сталь* (1 г) — при определении содержания серы в феррохроме (температура сжигания навески  $1400^\circ\text{C}$ );

*окись кобальта* (1 г) и феррованадия (0,2 г) — при определении содержания серы в ферротитане;

*окись кобальта* (1—2 г) — при определении содержания серы в ферромolibдене и в ферросиликомарганце;

*металлический марганец* (1 г) — при определении содержания серы в металлическом никеле.

Определение содержания серы в феррованадии, ферровольфраме и в металлическом вольфраме можно производить без плавней.

Плавни должны быть чистыми по содержанию в них серы, которую предварительно определяют из трех параллельных навесок тем же методом сжигания их в токе кислорода с целью внесения поправки в результате анализа.

По достижении необходимой температуры печи в поглотительный сосуд 14 (см. рис. 13) из склянки 17 наливают 75—100 мл воды, содержащей раствор крахмала (см. стр. 80, п. 4) и приливают из бюретки 15 по каплям раствор йода до появления начальной слабо-голубой окраски (см. Примечание на стр. 83), пропуская одновременно через систему ток кислорода для перемешивания раствора в поглотительном сосуде.

Если окраска раствора будет исчезать, то это указывает на выделение из сожигательной трубки (фарфора) резиновых пробок (и др.) газообразных продуктов, восстанавливающих йод.

В этом случае, не прекращая тока кислорода, следует продолжать прибавлять по каплям раствор йода до тех пор, пока начальная голубая окраска раствора в поглотительном сосуде не перестанет изменяться (ослабевать). Цвет раствора удобно наблюдать на белом фоне. Можно пользоваться также «раствором — свидетелем», т. е. таким же поглотительным раствором, к которому прибавлен раствор йода до той же интенсивности окраски (см. Примечание на стр. 83).

Прекратив после этого пропускание кислорода, наполняют бюретку раствором йода, вынимают из сожигательной трубки со стороны кислородного баллона резиновую пробку и вставляют лодочку с навеской, осторожно продвигая ее крючком в наиболее нагретую зону печи (о чем судят по равномерному освещению всей лодочки) так, чтобы стружка не выпала (см. ниже). Тут же закрывают плотно отверстие трубки резиновой пробкой, в результате чего печь окажется соединенной с газопромывными склянками 3—5 и с кислородным баллоном 1, снабженным редукционным вентилем 2.

Закрывать отверстие трубки резиновой пробкой следует осторожно и вместе с тем достаточно быстро, равномерно поворачивая ее в обе стороны на небольшой угол вокруг оси для достижения необходимой герметичности. Сожигательную трубку в это время следует удерживать за холодный конец рукой с тем, чтобы она не выдвигалась из печи и не поворачивалась во избежание выпадения стружки из лодочки.

Первые 0,5—1 мин лодочку с навеской нагревают без доступа кислорода, что способствует более равномерному сжиганию и уменьшает унос окислов железа и других элементов током кислорода (см. стр. 66, 67)

*Примечание.* При определении серы в чугуне предварительное нагревание навески (без кислорода) должно длиться 1—1,5 мин, иначе наблюдается значительный унос окислов железа из сожигательной трубки, которые закупоривают узкие просветы стеклянных трубок, сильно загрязняют кварцевый песок или вату в U-образной трубке 13 и проникают в поглотительный сосуд 14, окрашивая раствор в бурый цвет, затрудняющий титрование йодом. При сжигании навесок стали унос окислов наблюдается значительно меньше, что позволяет в большинстве случаев не производить предварительного нагревания навески.

Открывают редукционный вентиль у баллона и пускают ток кислорода с такой большой скоростью (около 2—3 л в минуту), чтобы вода в поглотительном сосуде сильно бурлила (под давлением кислорода уровень ее должен как бы приподниматься на 1,5—2 см); от этого зависит точность результатов анализа.

*Следует подчеркнуть необходимость сохранения указанной интенсивности пропускания кислорода на всем протяжении сжигания навески образца, что требует наблюдения за этим режимом. Поэтому в момент, когда наступает временное резкое снижение (практически прекращение) выделения пузырьков кислорода в поглотительном сосуде 14 (вследствие происходящего в это время энергичного окисления содержимого лодочки), необходимо усилить ток кислорода до первоначальной скорости, а после окончания процесса сжигания, если ток кислорода становится слишком интенсивным, несколько ослабить его до первоначальной интенсивности. При несоблюдении этого условия результаты определения содержания серы могут получаться плохо воспроизводимыми (см. табл. 3).*

*Большое значение для точности результатов имеет также тщательная осушка кислорода (см. стр. 64 и стр. 78, п. 9) и соответствующая высокая температура сжигания навески (см. стр. 64, 80).*

Когда начнется обесцвечивание раствора в нижней части поглотительного сосуда поступающим в него сернистым газом (этому обычно предшествует значительное замедление первоначального темпа прохождения кислорода, чего не следует допускать, см. выше), приливают из бюретки раствор йода со скоростью, соответствующей скорости обесцвечивания раствора в поглотительном сосуде. Кратковременный недостаток йода в поглотительном сосуде, т. е. незначительные промежутки времени, в течение которых раствор остается обесцвеченным, не сказывается на точности результатов. Под конец процесса сжигания скорость ослабления интенсивности окраски раствора в поглотительном сосуде будет замедляться и, наконец, окраска станет устойчивой.

*Титрование необходимо вести в этот период осторожно, чтобы интенсивность окончательной (устойчивой) окраски соответствовала первоначальной.*

*Примечание.* Интенсивность первоначальной окраски, как уже отмечалось, должна быть очень незначительной (достаточен первый устойчивый переход бесцветной поглотительной жидкости в слабо-голубую), так как это облегчает наблюдение перехода окраски в процессе титрования. Наступление устойчивой окраски в конце титрования, соответствующей первоначальной интенсивности, устанавливают по раствору-свидетелю (или зрительной памяти). В случае перетитрования раствора в поглотительном сосуде можно к раствору-свидетелю прилить раствор йода до наступления окраски такой же интенсивности, как и у раствора в поглотительном сосуде, и это количество раствора йода вычесть из числа *мл* его, пошедших на титрование раствора в поглотительном сосуде. Избыток введенного в поглотительный сосуд раствора йода может быть установлен также путем оттитрования его раствором тиосульфата натрия. Раствор-свидетель следует брать в таком же объеме и держать в сосуде, подобном поглотительному.

По наступлении устойчивой слабо-голубой окраски поглотительного раствора кислород пропускают еще в течение 0,5--1 мин с целью проверки полноты сгорания навески (выделения  $SO_2$ ).

*Примечание.* Продолжительность сжигания простых сталей и чугунов около 1,5--2 мин, легированных и высоколегированных — 2--3 мин.

По окончании сжигания навески отмечают показание шкалы бюретки, вынимают со стороны баллона пробку из сожигательной трубки, извлекают крючком лодочку (на лист асбеста или на асбестированную железную сетку, подставляя их непосредственно под конец сожигательной трубки) и рассматривают ее содержимое (расплавленные окислы должны быть расположены по дну лодочки и после застывания представлять собой плотную массу без пузырьков, так как в последних мог задержаться сернистый газ).

Вторую (параллельную) навеску сжигают в тех же условиях.

Содержание серы в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$\%S = \frac{v \cdot T_S \cdot 100}{H},$$

где *v* — число *мл* раствора йода, пошедшее на титрование раствора в поглотительном сосуде;

*T<sub>S</sub>* — титр раствора йода, выраженной в г серы (см. «Необходимые реактивы и плавни», стр. 79, п. 1);

*H* — навеска пробы, г.

В результаты анализа вносят поправку на содержание серы в плавне. Допустимые расхождения (отклонения) в результатах определения содержания серы данным методом указаны в табл. 3, стр. 84).

*Примечания:* 1. По окончании титрования из поглотительного сосуда *14* выливают через кран жидкость, промывают сосуд водой и, слив ее, нали-

вают в него из склянки 17 воду, содержащую крахмал для следующего определения серы.

2. Для проверки работы установки следует перед началом выполнения анализом проводить определение серы в соответствующих стандартных образцах (см. Общие указания в Приложении на стр. 302, п. 4). В случае получения при этом пониженных результатов (при двух параллельных определениях) следует проверить герметичность сборки отдельных деталей установки (они должны быть соединены друг с другом в стык с помощью отрезков толстостенной резиновой трубки).

Повышенные результаты могут быть вызваны недостаточным (в отношении температуры и продолжительности) предварительным прокаливанием лодочек и сжигательной трубки (см стр 76, 78), а также возможным обгоранием резиновых пробок, за которыми надо наблюдать, применять для них наружное охлаждение и изолировать их торцовые поверхности, находящиеся в сжигательной трубке, асбестовыми прокладками 23; обгоревшими пробками не следует пользоваться. Необходимо также периодически проверять титр раствора йода

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для серы

Удельный вес . . . . .	2,06 (сера ромбическая α-форма)
Температура плавления . . . . .	110°C (сера ромбическая α-форма)
Температура кипения . . . . .	444,6°C.

Атомный вес серы и молекулярные веса ее соединений<sup>1</sup>  
 Атомный вес серы . . . . . 32,064

Соединение серы	Молекулярный вес
SO <sub>2</sub> . . . . .	64,0628
SO <sub>3</sub> . . . . .	80,0622
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	98,07754
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	233,4016
H <sub>2</sub> S . . . . .	34,0799

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

SO <sub>2</sub> на S . . . . .	0,50052	BaSO <sub>4</sub> на S . . . . .	0,13737
SO <sub>3</sub> на S . . . . .	0,40049	CuO на S . . . . .	0,40314
H <sub>2</sub> S на S . . . . .	0,94085	S на FeS . . . . .	2,74172
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на S . . . . .	0,32693	S на MnS . . . . .	2,71334

Таблица 3

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания серы сжиганием сплава в атмосфере кислорода с йодометрическим окончанием анализа (см. стр. 52)

При содержании серы, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)	При содержании серы, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)
от	до		от	до	
—	0,015	±0,0012	0,050	0,10	±0,0045
0,015	0,025	±0,0020	0,10	0,20	±0,0070
0,025	0,050	±0,0030		>0,20	±0,010

Примечание. При содержании серы ниже 0,015% навеску сплава для анализа рекомендуется брать в количестве 2—3 г.

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов в табл. 3 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

## Глава III

### ФОСФОР

Фосфор открыт в 1669 г. Брандтом

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Определение содержания фосфора в чугунах, сталях, ферросплавах и сплавах на основе хрома, никеля, ванадия, молибдена, циркония, титана, ниобия и других элементов, а также в технически чистых металлах является практически всегда необходимым как в процессе их производства на металлургических заводах (в шихтовых материалах, в жидком металле *по ходу плавки* и при его выпуске для *маркировки*), так и на машиностроительных и других заводах, являющихся потребителями этих металлов и сплавов.

Подобно сере фосфор в большинстве случаев оказывает вредное влияние на качество железных и многих других сплавов, сообщая им при низких температурах *хрупкость (хладноломкость)*.

Только в некоторых случаях фосфор играет роль полезного компонента, например в литейных чугунах (в частности, для художественного литья), повышая *жидкотекучесть* металла, и в *автоматной* стали, улучшая ее обрабатываемость резанием (см. ниже).

В твердых (остывших) чугунах и сталях фосфор содержится в форме *фосфидов* железа  $Fe_2P$  и  $Fe_3P$ , а также образует твердый раствор (сплав) с железом. Кроме того, незначительная часть фосфора может содержаться в виде шлаковых (экзогенных) включений.

В литейных — гематитовых чугунах содержание фосфора достигает около 0,1%; в собственно литейных чугунах его содержится около 0,3—0,8%, а в чугунах для художественного литья — до 1,5% и выше.

В передельных чугунах содержание фосфора находится в пределах 0,02—0,3%.

Высоким содержанием фосфора (1,6—2,0%) отличается томасовский чугун, передел которого в сталь дает ценный продукт

*фосфат-шлак*, содержащий более 14%  $P_2O_5$ . Доменный *ферро-фосфор* содержит до 17% фосфора.

Основным источником фосфора при плавке мартеновской стали является чугуна, поскольку содержание его в скрапе, в руде и других материалах шихты обычно незначительное.

Фосфора в стали обычно содержится 0,01—0,03%. *Автоматные* стали имеют повышенное содержание фосфора (до 0,15%) и одновременно повышенное содержание серы (до 0,20%), что улучшает их обрабатываемость на быстроходных станках-автоматах. Массовые изделия из автоматной стали получаются без заусенцев и с чистой поверхностью вследствие способности ее давать ломкую, легко отделяющуюся от поверхности стружку.

Фосфор относится к числу элементов, соединения которых в процессе остывания железных и других сплавов сегрегируют, что приводит к неравномерному распределению фосфора в массе металла. Это следует учитывать при взятии средней пробы от слитков (чугуна, стали и др.) и изделий из них для анализа.

## 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА

Определение содержания фосфора в железных и других сплавах [121] практически во всех случаях основано на предварительном окислении его в фосфорную кислоту независимо от форм, в виде которых фосфор содержится в данном материале (за исключением, однако, тех соединений, когда он уже в самом сплаве находится в пятивалентном состоянии, например в виде неметаллических или шлаковых включений  $CaO_3 \cdot P_2O_5$  и др.).

Окислять фосфор в фосфорную кислоту необходимо в процессе самого разложения (растворения или сплавления) навески образца, применяя для этого сильные окислители (см. ниже); если же это условие не будет соблюдено, то значительная часть фосфора (в случае растворения навески в соляной или серной кислотах — около 30—40% от его содержания [122]) может быть потеряна в виде летучего его соединения с водородом — *фосфористого водорода* (*фосфина*)  $PH_3$ .

Так, например, при растворении сплава в соляной или серной кислотах, которые не являются окислителями фосфора, будет выделяться фосфористый водород:

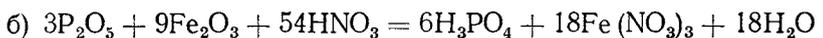
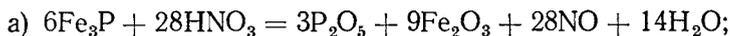


По этой причине растворять навески металлов и сплавов для определения в них содержания фосфора можно лишь только в кислоте, которая сама является сильным окислителем (азотная кислота), либо в присутствии соответствующих окислителей  $KClO_3$ ,  $Vr_2$  и др. Если данный сплав не растворяется в азотной кислоте, а может растворяться лишь в соляной или серной кис-

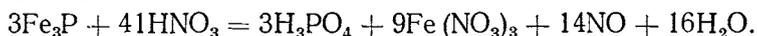
лотах (например, нержавеющие хромоникелевые и хромистые стали, феррохром и др.), то в этих случаях для растворения следует применять смесь соляной кислоты с азотной (царскую водку) или соляную кислоту, насыщенную бромом, или сплавлять навеску тонкоизмельченного материала с окислительным плавнем (например, с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$  и др.).

При растворении навески сплава в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  следует выпарить раствор с хлорной кислотой  $\text{HClO}_4$  до выделения ее паров, в результате чего весь фосфор окисляется в ортофосфорную кислоту.

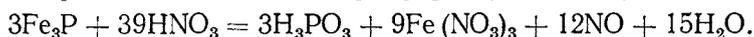
Окисление фосфора в фосфорную кислоту при растворении образца в азотной кислоте протекает по реакциям:



Просуммировав оба уравнения и разделив на 2, получим

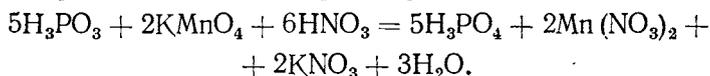


Однако при этом не весь фосфор окисляется непосредственно в фосфорную кислоту; часть его может оказаться окисленной до трехвалентного, т. е. в фосфористую кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_3$ :



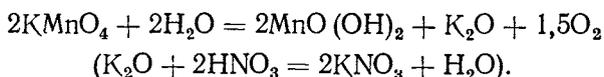
Ввиду этого возникает необходимость производить дополнительное окисление, применяя более сильный окислитель с тем, чтобы фосфористую кислоту также перевести в фосфорную.

Для этой цели применяют раствор марганцевокислого калия  $\text{KMnO}_4$ , проводя окисление при нагревании:



Одновременно с окислением фосфористой кислоты достигается окисление и некоторых органических соединений, образующихся при растворении карбидов в азотной кислоте (см. стр. 19 и 53) [1 (стр. 251)]<sup>1</sup>.

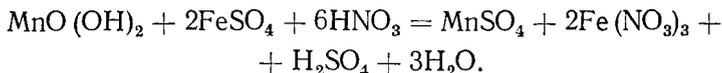
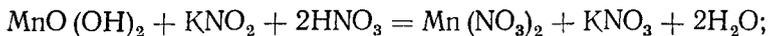
Во время нагревания раствора избыток прибавленного марганцевокислого калия распадается, в результате чего образуется бурый осадок гидрата двуокиси марганца, нерастворимый в азотной кислоте:



Для устранения осадка двуокиси марганца, мешающего дальнейшему выполнению анализа, его вместо фильтрования

<sup>1</sup> См. на стр. 53 сущность метода определения содержания графита и углерода отжига.

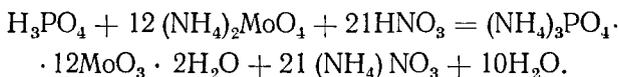
(что потребовало бы большего времени) растворяют действием восстановителей  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и др.:



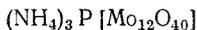
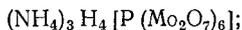
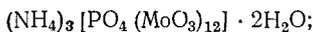
Примечание. Для восстановления двуокиси марганца лучше пользоваться азотистокислым калием, а не сернокислым закисным железом или  $\text{HCl}$ , поскольку ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  несколько замедляют осаждение фосфорной кислоты молибденовокислым аммонием (см. ниже). Щавелевая, лимонная и винная кислоты, которые могли бы применяться для этой цели, также замедляют выпадение осадка фосфорномолибденовой соли. Перекись водорода, которая также очень хорошо восстанавливает двуокись марганца, нередко сама содержит фосфорную кислоту и поэтому применять ее можно, только предварительно убедившись в отсутствии в ней фосфорной кислоты.

В результате описанных действий весь фосфор окажется в растворе в виде фосфорной кислоты, которая может быть количественно выделена в осадок в виде комплексной аммониевой соли фосфорно-молибденовой гетерополикислоты  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  [123 (стр. 214)], состава  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , имеющей желтый цвет. Для этого действуют на ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  раствором молибденовокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , выражаемого также формулой  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

Уравнение реакции осаждения следующее:



Примечание. Формулу комплексной соли представляют также в виде:



(безводная молекула соли).

Рентгеноскопическое исследование высушенного осадка фосфоромолибдата аммония показало, что его состав отвечает формуле  $(\text{NH}_4)_3\text{P}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$  и поэтому более правильным его названием может быть молибдофосфат аммония [124].

Наиболее быстрое осаждение достигается из азотнокислого раствора; другие минеральные кислоты, кроме  $\text{HClO}_4$ , замедляют осаждение фосфорной кислоты молибдатом аммония. Этот способ осаждения фосфорной кислоты (отделения фосфора) является практически единственным при определении фосфора в сплавах весовыми (см. стр. 92) и объемными (см. стр. 90, 98) методами.

Промытый осадок фосфоромолибдата аммония может быть растворен в разбавленном аммиаке, а молибден осажден оксихинолином в виде молибдилноксината  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ . Этот оса-

док может быть высушен при 130—140° С и взвешен (фактор пересчета на фосфор равен 0,006202) или же растворен в HCl, и содержащийся в растворе оксихинолин оттитрован раствором бромид-бромата калия [125 (стр. 380)]. В более редких случаях производят непосредственное осаждение фосфорной кислоты (после отделения железа и других элементов) в виде магниевой соли (например, при определении содержания фосфора в феррофосфоре, навеску которого в этом случае сплавляют с перекисью натрия). Имеются также методы отделения фосфора (фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ) хроматографическим путем с помощью ионообменных смол (анионитов) ПЭ-9, ЭДЭ-10, вофатита-Р и др. [126—128], однако они не имеют еще широкого применения в практике заводских лабораторий.

Для получения осадка указанного постоянного состава  $[(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  необходимо соблюдать рекомендуемые методом анализа кислотность раствора и его температуру в процессе осаждения фосфорной кислоты. При более высокой температуре осадок содержит больше  $\text{MoO}_3$ , а при повышенной концентрации  $\text{HNO}_3$  она может частично войти в состав комплексной соли.

Для ускорения образования и более полного выпадения осадка фосфорномолибдата аммония (в кристаллической форме) к раствору перед осаждением прибавляют азотнокислый аммоний. При отсутствии в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  осаждение фосфорной кислоты неполное; при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  около 8—10% достигается практически полное ее осаждение; большой же избыток  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (свыше 12—15%) может вызвать выпадение осадка самой молибденовой кислоты и (по некоторым данным) повышает растворимость осадка фосфорномолибдата аммония. Осаждение этой комплексной соли замедляется присутствием в растворе HCl, HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и их аммонийных солей.

Осадок фосфорномолибдата аммония нерастворим в разбавленной азотной кислоте (и других разбавленных кислотах), но легко растворяется в едких щелочах и в аммиаке (см. стр. 90, 92).

Осаждением фосфора ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) молибдатом аммония достигается не только полное выделение его в осадок, но одновременно и отделение практически от всех сопутствующих компонентов, содержащихся в анализируемом сплаве. Исключение составляет мышьяк, который в виде мышьяковой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  также осаждается молибдатом аммония и образует подобную же соль гетерополикислоты. Ванадиевая кислота  $\text{HVO}_3$  может соосаждаться вместе с фосфорной кислотой, окрашивая при этом осадок в оранжевый цвет, что приводит к неверным (повышенным) результатам на фосфор.

Примечание. В сильнокислом растворе  $\text{HNO}_3$  мышьяквомолибденовая кислота, так же как и ванадиевомолибденовая, солей аммония не образуют.

Ванадиевая кислота образует также сложное растворимое фосфорнованадиевомолибденовое соединение, в виде которого некоторая часть фосфора в этом случае останется в растворе, что влечет за собой ошибку в сторону занижения результатов. Четырехвалентный ванадий не дает подобных соединений, поэтому в этом состоянии он не мешает определению фосфора (см. стр. 108). Ниобий, тантал, титан и цирконий образуют нерастворимые фосфаты, в виде которых часть фосфора может быть потеряна при отфильтровывании осадка (совместно с осадком кремневой кислоты, графита и др.).

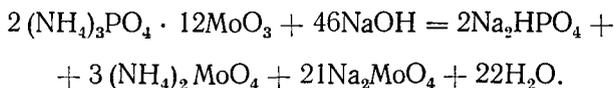
Способы устранения влияния этих и других элементов, мешающих определению фосфора, описаны в разделе об объемном методе (см. стр. 90 и 98), хотя они являются общими и для весовых методов.

Получением осадка фосфорномолибденовокислого аммония заканчивается главный этап выполнения анализа, поскольку рассматриваемые ниже объемные и весовые методы (кроме колориметрического) самого окончания определения содержания фосфора основаны на соответствующей дальнейшей обработке этого осадка.

Объемные и весовые методы, кроме способа осаждения в виде фосфата магния (см. стр. 93), основываются на том, что осадок фосфоромолибдата аммония имеет постоянный состав, в котором отношение количеств фосфора к молибдену  $P : MoO_3 = 1 : 12$ . При отсутствии мешающих элементов (или при соответствующем способе устранения их влияния, см. ниже) и при определенных условиях температуры и кислотности раствора, при которых проводится осаждение комплексной соли, это соотношение достигается хорошо (см. стр. 86—89).

### Объемные методы

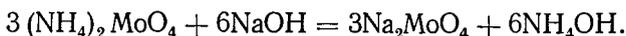
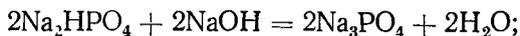
Наиболее распространенным методом определения содержания фосфора в железных и других сплавах является так называемый *щелочный объемный метод* [1, 3, 6, 17, 24, 30, 34—39, 76]. Он основан на растворении полученного описанным методом осадка фосфорномолибденовокислого аммония в едкой щелочи. Реакция растворения протекает стехиометрически по уравнению



Из этого уравнения следует, что 46 молекул NaOH соответствует двум атомам фосфора.

Для растворения осадка применяют избыток едкой щелочи, вследствие чего продукты предыдущей реакции  $Na_2HPO_4$  и  $(NH_4)_2MoO_4$ , взаимодействуя с ней, образуют соответственно

среднюю фосфорнокислую соль натрия и молибдат натрия с выделением гидроокиси аммония:



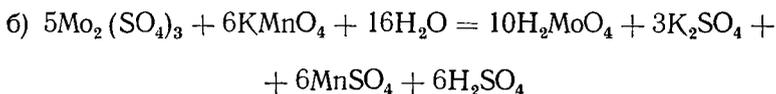
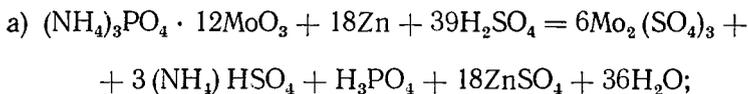
Избыток едкого натра и гидроокись аммония оттитровывают азотной (серной) кислотой в присутствии фенолфталеина.

Гидроокись аммония в известной мере снижает резкость перехода окраски индикатора — фенолфталеина (т. е. самого титруемого раствора) в эквивалентной точке.

Содержание фосфора вычисляют обычным путем по титру раствора едкого натра, выраженному в граммах фосфора ( $T_p$ ).

Объемный щелочной метод определения содержания фосфора относится к ускоренным (экспрессным) методам и может быть выполнен в течение 15—20 мин (средняя продолжительность одного определения при серийных анализах). Наряду с колориметрическим методом (см. ниже) этот метод является наиболее распространенным и достаточно точным, он удовлетворяет многим задачам по химико-аналитическому контролю производства и может применяться также для маркировочных анализов (см. стр. 98). Допустимые расхождения между результатами анализа приведены в табл. 6 (стр. 115).

Другой объемный метод определения содержания фосфора, осажденного предварительно также в виде фосфоромолибдата аммония, основан на восстановлении цинком, ртутью и другими металлами и их амальгамами шестивалентного молибдена содержащегося в осадке комплексной соли, в низшую валентность с последующим окислением титрованным раствором перманганата калия:



(1 мл  $N$  раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,0008605 г фосфора). Этот метод более длителен и менее соответствует условиям выполнения массовых анализов [121, 129 (стр. 229)].

Содержание фосфора может быть определено также объемным оксихинолиновым методом (см. стр. 88, 89).

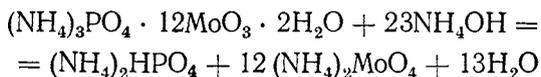
Следует отметить также возможность использования комплексо(но)метрического метода определения содержания фосфора [20], который, однако, не получил еще заметного применения в контроле металлургического производства.

## Весовые методы

Для весового определения содержания фосфора предложено несколько методов, основанных, как было описано выше, на предварительном окислении его в фосфорную кислоту и осаждении последней в виде фосфорномолибденовокислого аммония.

### *Определение фосфора в виде фосфорномолибденовокислого аммония или фосфорномолибденового ангидридов*

Отфильтрованный и промытый желтый осадок фосфорномолибденовокислого аммония растворяют на фильтре (см. ниже Примечание 2) в разбавленном теплом растворе аммиака:

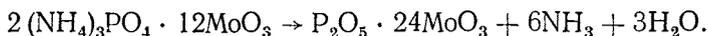


и затем выпаривают раствор досуха во взвешенной кварцевой (фарфоровой) чашечке. Сухой остаток смачивают несколькими каплями азотной кислоты (1:1) и вторично выпаривают досуха с целью удаления азотнокислого аммония. После удаления всей жидкости сухой остаток высушивают при 170—180° С в сушильном шкафу. Под конец желтый осадок можно осторожно нагреть на небольшом пламени газовой горелки, обводя им дно фарфоровой чашки, но допуская, однако, начала посинения осадка. Далее взвешивают полученную желтую безводную соль фосфорномолибденовокислого аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  содержащую 1,6507% фосфора (пересчетный фактор на фосфор равен 0,016507).

Примечания: 1. По Р. Финкнеру, высушивание осадка при 105° С дает желтую соль с одной молекулой воды  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащую 1,637% фосфора.

2. Осадок фосфорномолибденовокислой аммониевой соли может быть отфильтрован непосредственно в кварцевый тигель — фильтр и в нем промыт. В этом случае последующее высушивание и прокаливание осадка проводят в этом же тигле, чем избегают операции растворения его в аммиаке и выпаривания раствора.

По другому варианту (Ц. Мейнеке) сухую соль фосфорномолибденовокислого аммония, полученную после выпаривания аммиачного раствора (см. выше), осторожно прокаливают в кварцевой (фарфоровой) чашечке при 450—500° С в муфельной печи, пока желтый осадок не станет весь синим в результате разложения желтого осадка:



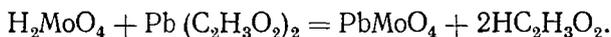
Полученный синий осадок имеет другой состав  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$  (фосфорномолибденовые ангидриды).

Синий осадок содержит 1,7224% фосфора (пересчетный фактор на фосфор равен 0,017224).

Примечание. Обычно осадок взвешивают сначала в форме желтой соли  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , а затем с целью контроля прокаливают его при  $450\text{--}500^\circ$  и вторично взвешивают в форме соединения синего цвета  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ .

### Определение фосфора в виде молибдата свинца

В этом случае отфильтрованный осадок фосфорномолибденовокислого аммония также растворяют в аммиаке. Полученный раствор подкисляют соляной кислотой, прибавляют к нему уксуснокислый и хлористый аммоний, нагревают раствор до кипения и осаждают содержащийся в нем молибдат-ион  $\text{MoO}_4^{2-}$  раствором уксуснокислого свинца:



Выпавший осадок  $\text{PbMoO}_4$  отфильтровывают, промывают, осторожно прокаливают при  $600\text{--}700^\circ \text{C}$  и взвешивают.

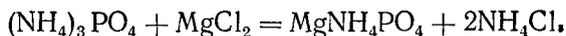
Как вытекает из химического состава фосфорномолибденовокислого аммония, каждому атому P соответствует 12 молекул  $\text{PbMoO}_4$ , что указывает на высокую точность данного весового метода определения содержания фосфора.

Фактор для пересчета  $\text{PbMoO}_4$  на фосфор равен 0,00703.

### Определение фосфора в виде фосфорномагниевого соли

Данный метод не связан со стехиометрическим содержанием молибдена (оно может несколько колебаться в зависимости от условий осаждения, см. стр. 90) в осадке фосфорномолибденовой соли аммония, что повышает его точность.

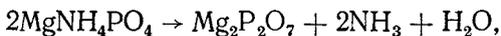
Так же как и в предыдущем способе, осадок фосфорномолибденовокислого аммония<sup>1</sup> растворяют в аммиаке или в смеси его с лимонной кислотой (50 г лимонной кислоты, 650 мл воды и 350 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и в полученном растворе, слегка подкисленном соляной кислотой, осаждают при комнатной температуре ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  раствором соли магния («магнезиальная смесь») в виде двойной магнийаммониевой соли фосфорной кислоты, одновременно приливая аммиак до запаха:



Раствор тщательно перемешивают, приливают к нему ( $1/6$  от его объема) раствор аммиака и дают стоять в течение не менее 3—4 ч. Общий объем раствора не должен превышать 100—120 мл. Отфильтрованный (на плотный фильтр с бумажной мас-

<sup>1</sup> Определение содержания фосфора в виде фосфорномагниевого соли в некоторых случаях может быть проведено без предварительного осаждения его в виде фосфорномолибдата аммония (см. стр. 89).

сой) и промытый осадок прокаливают<sup>1</sup> в фарфоровом (кварцевом) тигле при 1000—1050° С (в электрическом муфеле). При этом образуется пирофосфат магния:



который взвешивают. Фактор для пересчета пирофосфата магния на Р равен 0,27831.

### *Оксихинолиновый метод*

Содержание фосфора может быть определено также *весовым оксихинолиновым методом* (см. стр. 88, 89).

Преимуществом рассмотренных весовых методов определения содержания фосфора являются небольшие числовые величины пересчетных факторов (особенно при молибдатно-винцовом и оксихинолиновом вариантах), что повышает точность результатов. Вместе с тем весовые методы являются значительно более длительными по сравнению с объемными и, тем более, с колориметрическими, что делает их приемлемыми не для ускоренных (экспрессных), маркировочных анализов, а только для контрольных анализов.

### **Колориметрические (фотометрические) методы**

Колориметрические методы определения содержания фосфора [1, 4, 17, 130—144] (см. стр. 111, а также колориметрические методы определения содержания кремния на стр. 125) основаны на образовании фосфорной кислоты с молибдатом аммония в кислой среде комплексной фосфорномолибденовой гетерополи-кислоты  $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ , окрашивающей раствор в лимонно-желтый цвет ( $\alpha$ -форма) [5, 8, 17, 18, 123].

Подобную же гетерополикислоту образует с молибдатом аммония кремневая кислота состава  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , также окрашивающая раствор в желтый цвет (см. стр. 125). Ее мешающее влияние на колориметрическое определение фосфора можно предупредить путем создания соответствующей кислотности (рН) раствора (0,18—0,36 Н) [145].

**Примечание.** Мышьяковая кислота образует мышьяково-молибденовую гетерополикислоту состава  $\text{H}_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ ; поэтому мышьяк должен быть предварительно отделен. Определению фосфора этим методом мешает также германий.

Повышенная концентрация хлоридов и нитратов приводит к разрушению фосфорномолибденовой (и других) гетерополи-кислоты, поэтому анализ лучше вести в сернокислой среде.

<sup>1</sup> Промытый осадок фосфорнокислой соли магния — аммония может быть растворен в разбавленной (1:2) соляной кислоте, и магний, содержащийся в полученном растворе, оттитрован в соответствующих условиях раствором трилона Б. По найденному количеству магния вычисляют эквивалентное содержание фосфора (см. стр. 91 и работу [20]).

Ионы, образующие комплексные соединения с молибденом (например,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), также разрушают гетерополиоксидную кислоту.

Обычно пользуются восстановленной формой фосфорномолибденовой гетерополиоксидной кислоты, окрашивающей раствор в синий цвет, называемой «молибденовой синью» ( $\beta$ -форма), содержащей низшие окислы молибдена ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ( $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ )<sub>2</sub> и представляющей собой достаточно устойчивое соединение. Этот вариант колориметрического метода определения содержания фосфора является более чувствительным, что дает возможность определять меньшие концентрации фосфора или применять для анализа меньшие навески образца. Определению фосфора в виде молибденовой сини должно предшествовать полное образование гетерополиоксидной кислоты желтой формы.

Образование молибденовой сини достигается действием на раствор желтой гетерополиоксидной кислоты ( $\alpha$ -формы) соответствующим восстановителем (например,  $\text{SnCl}_2$ ) при определенном значении ( $\sim 1,5$ ) рН (см. Примечание на стр. 127 в разделе об определении содержания кремния).

Поскольку восстановление желтоокрашенной гетерополиоксидной кислоты проводится непосредственно в том же растворе, в котором она образовалась, то в нем присутствуют одновременно как ионы шестивалентного молибдена, входящие в состав комплексного соединения (анионы гетерополиоксидной кислоты), так и свободные ионы шестивалентного молибдена (притом в значительно большей концентрации), вводимые в этот раствор с самим реактивом — молибдатом аммония (он применяется в избытке).

Естественно, что восстановлению должны подвергаться только координированные ионы шестивалентного молибдена, связанные с центральным ионом фосфора, т. е. образующие гетерополиоксидную кислоту, так как только ими вызванная синяя окраска может служить основанием для колориметрического определения содержания фосфора. Восстановление же других («свободных») ионов молибдена (VI) повлечет за собой получение неправильных (повышенных) результатов на фосфор. Следует отметить, что шестивалентный молибден, не связанный в комплекс (т. е. из прибавленного избыточного реактива), восстанавливается с большим трудом, чем входящий в состав комплекса.

Таким образом, восстановитель должен быть не очень сильным, чтобы не восстанавливать  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионов избыточного реактива (молибдата аммония), и не слишком слабым, чтобы достигнуть восстановления молибдена, входящего в состав гетерополиоксидной кислоты (ее аниона). Это является одним из первых условий получения воспроизводимых результатов анализа при определении фосфора в виде молибденовой сини. Подобными восстановителями, как показывает аналитическая практика, могут быть некоторые неорганические (серноокислородное закисное же-

лезо, хлористое олово, щавелевокислое олово (II), сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , бисульфит натрия  $\text{NaHSO}_3$ , гидросульфит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , метабисульфит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  и др.) [146] и *органические* соединения (гидразин, гидрохинон, метол, аскорбиновая кислота, аминафтолсульфоновая кислота, п-метиламинофенол, монометил- п-аминофенолсульфат, тиомочевина и др.) и некоторые сочетания тех и других.

**Примечание** Образование молибденовой сини при колориметрическом определении содержания фосфора может быть вызвано применением специального реактива, содержащего смесь шести- и пентавалентного молибдена. В этом случае отпадает необходимость в применении одного из перечисленных выше восстановителей, поскольку ионы более низкой валентности молибдена содержатся в самом реактиве [147]. Реактив готовят следующим образом. 8,15 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  ч. д а растворяют в 60 мл воды; к 25 мл этого раствора (в склянке емкостью 250—300 мл) приливают 12,5 мл  $\text{HCl}$  и разбавляют раствор водой до 50 мл. К этому раствору добавляют 30 г металлической ртути и энергично взбалтывают его 10 мин, предварительно закрыв склянку при шлифованной пробкой. Содержимое склянки отфильтровывают, оставляя ртуть в склянке. Фильтрат должен иметь красный цвет К 30 мл исходного (начального) раствора молибдата аммония приливают 50 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, затем постепенно, при размешивании, приливают 56 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, далее после охлаждения приливают при размешивании 40 мл раствора пентавалентного молибдена, предварительно восстановленного ртутью (см. выше), и разбавляют раствор водой до 200 мл. Полученный реактив содержит пяти- и шестивалентный молибден в отношении 2 : 3 и должен иметь изумрудно-зеленый цвет. Раствор пригоден для применения в течение шести месяцев.

Другим важным условием получения воспроизводимых результатов определения содержания фосфора в виде гетерополи-кислоты (желтой и синей форм) является соблюдение определенной кислотности раствора, необходимой для получения этих соединений [148].

Очень важным условием является также соблюдение количества и последовательности прибавления необходимых реактивов, нарушение чего может вызвать изменение интенсивности и устойчивости окраски. Избыток восстановителя сверх рекомендуемого соответствующим методом может вызвать образование низших окислов молибдена желтого цвета, который в сочетании с молибденовой синью придаст раствору зеленый цвет.

Измерение интенсивности окраски (светопоглощения) рекомендуется проводить, применяя фотоколориметр моделей ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315), фотометр модели ФМ или спектрофотометр модели СФ-4 (см. стр. 306). Можно пользоваться также визуальным колориметром моделей КОЛ-1М или КОЛ-52, имея в качестве эталонного раствора — раствор стандартного образца с близким содержанием фосфора и других компонентов. Чувствительность метода — 0,01 мг фосфора в 50 мл раствора. Интенсивность окраски подчиняется закону светопоглощения (Бугера—Ламберта—Беера) до содержания  $P$  около 3 мг в 50 мл раствора.

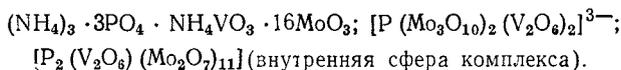
Методы *цветной шкалы* и *колориметрического титрования* не применимы. Большое влияние на интенсивность окраски оказывает кислотность раствора (оптимальная — в интервале 0,18—0,36 *H*). Определению фосфора этим методом мешают кремневая, вольфрамовая, ванадиевая и мышьяковая кислоты.

Желтая и синяя формы гетерополиокислоты растворяются в эфире и других органических соединениях. Это дает возможность измерять светопоглощение как непосредственно в анализируемом растворе, так и после отделения фосфорномолибденового комплекса от других элементов путем экстракции его одним из органических растворителей, в котором затем и измеряют светопоглощение. Такой способ повышает и чувствительность и точность метода<sup>1</sup>.

Кроме фосфорномолибденовой гетерополиокислоты, для колориметрического определения фосфора используют также фосфорнованадиевомолибденовую гетерополиокислоту  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$ , окрашивающую раствор, как и первая, в желтый цвет (реактивами в этом случае являются растворы  $(NH_4)_2MoO_4$  и  $NH_4VO_3$ ). В этом комплексном соединении молибден частично замещен ванадием; окраска устойчива в течение свыше 24 ч. Чувствительность метода — 0,05 мг фосфора в 50 мл раствора; в практическом отношении этот метод более надежен [4, 36, 150—155].

Четырехвалентный ванадий не образует гетерополиокислоты.

**Примечание.** В литературе имеются указания на другие составы фосфорнованадиевомолибденового комплекса, а именно



Изменение интенсивности желтой и синей окраски соответствующих комплексных соединений в зависимости от содержания фосфора подчиняется закону Бугера — Ламберта — Беера.

Для определения содержания фосфора в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд методов спектрального анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное изложение практического определения содержания фосфора *объемным (щелочным) и колориметрическим методами*. Оба метода используются заводскими лабораториями для контроля ме-

---

<sup>1</sup> Р. И. Алексеевым впервые предложен метод разделения и колориметрического определения фосфора, мышьяка и кремния в виде гетерополиокислот посредством избирательного их извлечения соответствующими органическими растворителями (экстрагентами) [136, 150, 181].

таллургического производства, для ускоренных (экспрессных) и маркировочных анализов [37—39] (для контрольных анализов применяют и весовой метод, см. стр. 92).

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Определение содержания фосфора объемным щелочным методом

(Сущность метода см. на ст. 86—91. Общие указания см в Приложениях, стр. 302).

##### Необходимые реактивы

1. Аммиак (25%-ный раствор ч д а.)

2 Аммоний азотнокислый ч д а. (30%-ный раствор)

3 Аммоний молибденовокислый, ч д а. (7,5%-ный раствор в азотной кислоте) 300 г мелкоизмельченной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (представляемой также формулой  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 1 л воды при размешивании. Полученный раствор приливают по 30—50 мл к 1 л азотной кислоты плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, размешивая каждый раз; если образуется белый осадок молибденовой кислоты, то размешивают до его растворения. Полученный прозрачный раствор разбавляют двумя литрами воды, хорошо взбалтывают и дают отстояться в течение не менее 7—8 суток. Если по истечении этого времени выпадет осадок молибденовой кислоты, то его отфильтровывают. Для осаждения фосфорной кислоты применяют совершенно прозрачный раствор, не содержащий осадка; в случае необходимости раствор фильтруют вторично, перед самым употреблением.

Примечание. Раствор молибденовокислого аммония может быть приготовлен также следующими способами:

а) 375 г молибденового ангидрида ( $\text{MoO}_3$ ) ч д а. растворяют при нагревании (60—70° С), в 1,5 л разбавленного (1:1) 25%-ного раствора аммиака. После полного растворения  $\text{MoO}_3$  к охлажденному раствору приливают 4,5 л воды перемешивают, затем приливают 150 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, вторично перемешивают и дают ему стоять в течение 7—8 дней. Если образуется незначительный осадок молибденовой кислоты, то его (перед употреблением раствора) отфильтровывают (см. выше). При выпадении обильного осадка раствором пользоваться не следует.

б) 125 г молибденового ангидрида  $\text{MoO}_3$  ч д а. размешивают с соответствующим количеством воды до пастообразного состояния. Затем приливают 100 мл аммиака плотностью  $\sim 0,88$  г/см<sup>3</sup> ( $\sim 30\%$ ) и размешивают до растворения. Разбавляют до 500 мл водой и охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор вливают постепенно (медленно) при сильном перемешивании пропусканием струи воздуха в 1,5 л разбавленной (2:3) холодной  $\text{HNO}_3$ . Прибавляют 0,05 г  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , продолжают пропускать воздух еще в течение одного часа и дают раствору стоять до следующего дня. Необходимое количество приготовленного раствора фильтруют непосредственно перед употреблением.

4 Аммоний роданистый, ч д а (5%-ный раствор).

5 Аммоний фтористый, ч д а

6 Железо закисное серноокисное, ч д а.

7 Калий азотнокислый, ч д а (5%-ный раствор)

8 Калий азотистокислый, ч д а (15%-ный раствор).

9 Калий марганцевокислый, ч д а. (4%-ный раствор).

10. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч д а.

11 Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч д а.

12 Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч д а.

13 Кислота фтористоводородная, 40%-ная, ч д а.

14 Натрий борнокислый (бура), ч д а. (5%-ный раствор).

Раствор буре ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) может быть заменен 3%-ным раствором борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

15. Натрий сернистый, ч. д. а. (10%-ный раствор).

16. Натрий углекислый безводный, ч. д. а.

17. Натрий — калий углекислый безводный, ч. д. а.

18. Фенолфталеин — 1%-ный раствор в спирте (1 г фенолфталеина растворяют в 80 мл этилового спирта и приливают 20 мл воды).

19. Кислота азотная (титрованный раствор). 50 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> разбавляют в бутылки водсы до 10 л и хорошо перемешивают (см. ниже Примечание).

20. Натр едкий, ч. д. а. (титрованный раствор). 33 г едкого натра растворяют в 1 л свежей дистиллированной воды. Полученный раствор переливают в бутылку, разбавляют 9 л такой же воды, приливают 3—5 мл 1%-ного раствора едкого барита  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , хорошо перемешивают и дают раствору отстояться в течение 3—4-х суток до полного осаждения  $\text{BaCO}_3$ . Раствор едкого натра выдерживают в течение указанного времени в бутылке, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями; в одно отверстие вставляют загнутую книзу хлоркальциевую трубку с натронной известью (под натронной известью и сверху ее помещают томпоны из ваты). В другое отверстие вставляют колено U-образной сифонной трубки, конец которой должен не доходить до дна бутылки на 1—1,5 см и быть несколько загнут кверху; наружное колено сифонной трубки имеет кран. Отстоявшийся прозрачный раствор осторожно сливают через сифонную трубку в другую бутылку, тоже закрытую резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно из них вставляют конец наружного колена сифонной трубки, через которую будет стекать в бутылку раствор едкого натра; в другое отверстие (после наполнения бутылки раствором) вставляют конец стеклянной трубки самой бюретки, через который она будет затем наполняться непосредственно из этой бутылки раствором едкого натра (см. рис. 15).

После сливания раствора едкого натра (на дне первой бутылки должен остаться небольшой слой прозрачного раствора с осадком  $\text{BaCO}_3$ ) вынимают из пробки бутылки (в которую слит раствор) конец сифонной трубки и на ее место вставляют загнутую книзу хлоркальциевую трубку с натронной известью между томпоны из ваты (во второе отверстие вставляют конец трубки бюретки, см. выше).

Примечание. При определении больших содержаний фосфора (свыше 0,15%) титрованный раствор едкого натра может быть применен большей концентрации, а именно 6,6 г едкого натра в 1 л воды. Способ приготовления остается таким же. В этом случае концентрация титрованного раствора азотной кислоты (см п 19) также должна быть повышена вдвое, т. е. 10 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> в 1 л воды.

Титр раствора едкого натра на фосфор ( $T_p$ ) устанавливают по трем навескам стандартного образца (см. стр. 302, п. 4) в тех же условиях, в каких ведут само определение содержания фосфора в производственных образцах (см. «Определение содержания фосфора, стр. 100), и находят его среднее значение при условии хорошего совпадения результатов.

Числовое значение титра вычисляют по формуле

$$T_p = \frac{P_{\% \text{с.о}} \cdot H}{[V - (V_1 \cdot K)] 100},$$

где  $P_{\% \text{(с.о.)}}$  — содержание фосфора в стандартном образце (по свидетельству), %;

$H$  — навеска стандартного образца, взятая для установки титра, г;

$V$  — число мл раствора едкого натра (включая избыток), прилитое для растворения осадка фосфорномолибденовокислого аммония;

$V_1$  — число мл раствора  $\text{HNO}_3$ , пошедшее на титрование избытка раствора  $\text{NaOH}$ ;

$K$  — соотношение между эквивалентными объемами растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$  при их взаимном титровании (устанавливают отдельным опытом, см. ниже).

*Установление соотношения  $K$  между эквивалентными объемами титрованных растворов едкого натра и азотной кислоты*

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают из бюретки 25 мл титрованного раствора едкого натра, приливают 25—30 мл не содержащей  $\text{CO}_2$  воды, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором азотной кислоты до момента исчезновения фиолетово-красной окраски.

Величина  $K$  представляет собой отношение

$$K = \frac{V'}{V''},$$

где  $V'$  — число мл титрованного раствора  $\text{NaOH}$  (равно 25 мл);

$V''$  — число мл раствора  $\text{HNO}_3$ , пошедшее на титрование 25 мл раствора едкого натра.

Это соотношение устанавливают три раза и находят среднее значение при условии хорошо совпавших результатов.

Примечание. Желательно, чтобы коэффициент  $K$  был равен 1.

Может случиться, что на титрование 25 мл раствора  $\text{NaOH}$  потребуется не 25 мл раствора  $\text{HNO}_3$ , а меньше, например 24,4 мл; следовательно, концентрация раствора  $\text{HNO}_3$  выше желательной. В этом случае раствор  $\text{HNO}_3$  следует разбавить соответствующим количеством воды, которое на 10 л этого раствора вычисляется так:

$$\frac{(25 - 24,4) \cdot 10\,000}{24,4} = 245,9 \text{ мл.}$$

После прибавления этого количества воды раствор кислоты необходимо хорошо перемешать и повторить установление соотношения.

Может оказаться, что на титрование 25 мл раствора  $\text{NaOH}$  потребуется больше 25 мл раствора  $\text{HNO}_3$ , т. е. ее концентрация ниже желательной. В этом случае к раствору  $\text{HNO}_3$  приливают некоторое количество разбавленной (1 : 100)  $\text{HNO}_3$ , размешивают и вновь устанавливают соотношение  $K$ .

**Определение содержания фосфора в отсутствии вольфрама, циркония, титана, ниобия**

(Сущность метода см. на стр. 86—91).

Для анализа рекомендуется брать навески (табл. 4) средней пробы металла в виде мелкой стружки [1,40].

Таблица 4  
Навески средней пробы металла для определения содержания фосфора

Содержание P, %	Навеска, г	
	для ускоренных анализов	для маркировочных анализов
До 0,05	2	2 (для чугуна)
0,05—0,10	1	3 (для стали)
0,10—0,20	0,5	2
0,20—0,50	0,3	1
Выше 0,50	0,25	0,5
		0,25

Примечание При содержании фосфора выше 0,20% для получения более точных результатов можно брать навеску средней пробы в количестве 1—1,5г и пользоваться затем аликвотной частью раствора, соответствующей 0,25—0,5 г (см. Примечание 2 на стр 102).

Навеску помещают в коническую колбу емкостью 300—500 мл и растворяют в вытяжном шкафу в 30 мл (для навески менее 1 г) или 50—60 мл (для навески более 1 г), разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>, приливая ее частями по 10—15 мл\*.

Колбу накрывают часовым стеклом и по окончании обычно бурно протекающей реакции растворения ставят колбу на песчаную баню, где умеренно нагревают до полного прекращения выделения бурых окислов азота. Этому соответствует окончание растворения навески (в нерастворимом остатке могут быть графит, некоторые карбиды, кремневая кислота). Если растворение навески протекает медленно (при повышенном содержании кремния или при содержании титана свыше 0,1—0,2%), то для ускорения его прибавляют несколько капель HF или немного соли NH<sub>4</sub>F.

#### Примечания:

1. При определении фосфора в сталях с повышенным содержанием кремния (выше 0,75—1%) или выполнении маркировочных анализов полученный азотнокислый раствор выпаривают в стакане на песчаной бане до небольшого объема (около 10 мл), приливают к нему 20 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и вновь выпаривают досуха, наблюдая за режимом нагревания с тем, чтобы не было выбросов жидкости из стакана, особенно когда содержащее его становится сиропообразным. После охлаждения сухой остаток смачивают 15—20 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и вторично выпаривают досуха. К несколько остывшему сухому остатку приливают 10 мл такой же HCl, дают постоять при комнатной температуре в течение 5—7 мин, приливают 75—100 мл (в зависимости от величины навески) горячей воды, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до кипения для растворения всех солей (в нерастворимом остатке находится кремневая кислота и может присутствовать графит; карбиды, обычно в процессе выпаривания разлагаются).

Образовавшийся в результате выпаривания раствора досуха осадок кремневой кислоты отфильтровывают, собирая фильтрат в чистую коническую колбу емкостью 300—500 мл, промывают сначала разбавленной (1 : 20) HCl до удаления железа из осадка (проверка промывных вод раствором роданистого аммония), а затем 2—3 раза горячей водой. Промывные воды собирают вместе с основным фильтратом. К фильтрату приливают 15 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и выпаривают на песчаной бане до объема 10—15 мл. После

Таблица 5

Навески металла, количество кислоты и воды

Содержание фосфора, %	Навеска г	Количество азотной кислоты (2 : 3), мл	Количество воды мл
0,0 —0,25	2	50	0
0,25—0,5	1	35	15
Выше 0,5	0,5	30	20

\* По нормам Аналитического комитета Британской научной ассоциации металлургов (литейщиков) [29] рекомендуются навески металла (и соответствующее им количество растворителя азотной кислоты), и воды согласно табл. 5.

этого приливают 20 мл такой же  $\text{HNO}_3$  и вторично выпаривают до 10—15 мл для удаления большей части  $\text{HCl}$ . Затем полученный раствор разбавляют до 60—70 мл азотной кислотой (1:2). Промытый осадок кремневой кислоты (графита) помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют фильтр и затем прокаливают в электрической муфельной печи при 700—800°С в течение 10—15 мин. Охладив тигель смачивают остаток 3—4 каплями разбавленной (1:1) серной кислоты, приливают 2—3 мл (в зависимости от величины осадка  $\text{SiO}_2$  в тигле) фтористоводородной кислоты, покрывают тигель платиновой крышкой, дают постоять в течение 5—10 мин и после этого, сняв крышку, выпаривают содержимое тигля на песчаной бане досуха до прекращения выделения густых белых паров  $\text{SO}_3$ . При этом удаляется вся кремневая кислота:  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Тигель с остатком прокаливают в муфеле при 700—800°С в течение 5—7 мин, затем охлаждают, насыпают в него 0,5—0,6 г безводного углекислого калия — натрия и вновь нагревают в муфеле при 800—850°С в течение 15—25 мин до полного расплавления углекислого калия — натрия.

Охладив тигель, выщелачивают плав 10—15 мл горячей воды, если присутствует нерастворимый осадок, его отфильтровывают, промывают 3—4 раза 2% -ым раствором углекислого натрия и отбрасывают. Полученный фильтрат вместе с промывными водами присоединяют к основному раствору (фильтрату от осадка кремневой кислоты, см. выше).

Выпариванием раствора досуха, обработкой отфильтрованного и прокаленного осадка кремневой кислоты фтористоводородной кислотой и сплавлением остатка к  $\text{KNaCO}_3$  достигают отделения и удаления практически всей кремневой кислоты, мешающей (при повышенном содержании) определению фосфора объемным методом; одновременно извлекают из остатка (после удаления кремневой кислоты) фосфор, некоторая часть которого может удерживаться осадком кремневой кислоты. Дальнейшее выполнение анализа ведут, как описано ниже, начиная с окисления раствора раствором марганцевокислого калия (см. ниже). Кремневая кислота может быть удалена также другим способом, а именно: к азотнокислому раствору навески образца, после удаления окислов азота прибавляют по каплям 0,5—1 мл фтористоводородной кислоты (стараясь, чтобы она попадала не на стенки колбы, а непосредственно в раствор), перемешивают раствор и по истечении 2—3 мин кипятят его 8—10 мин.

Оставшуюся в растворе  $\text{HF}$ , замедляющую выпадение осадка фосфорномолибденовокислого аммония (см. ниже), связывают в прочный комплекс фтороборной кислоты  $\text{H}(\text{BF}_4)$ . В этом виде  $\text{HF}$  уже не мешает осаждению фосфорной кислоты. Для этого к раствору приливают 10—15 мл 10%-ного раствора борнокислого натрия (буры) или 3%-ного раствора борной кислоты. Дальнейшее выполнение анализа ведут, как описано, с момента окисления анализируемого раствора раствором марганцевокислого калия (см. ниже).

2. Для повышения точности результатов анализа при определении содержания фосфора в серых чугунах можно брать удвоенную или утроенную навеску, против указанной на стр. 101. В этом случае полученный азотнокислый раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, споласкивают колбу, в которой производилось растворение навески, 3—4 раза водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Далее, охладив колбу в струе воды под краном до комнатной температуры, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают. Дают осесть графиту и осадку кремневой кислоты и декантируют больше половины (около 70—75 мл) содержимого мерной колбы через сухой складчатый фильтр и сухую воронку в сухую колбу (или стакан) емкостью 200—100 мл.

Затем берут пипеткой 50 мл фильтрата ( $\frac{1}{2}$  от первоначальной навески образца), переливают его в колбу емкостью 300—500 мл и поступают дальше, как описано ниже, начиная с окисления раствора раствором марганцевокислого калия. И в этом случае при содержании кремния больше 0,75—1% к фильтрату можно прибавить 1—2 мл  $\text{HF}$  для удаления из раствора кремневой кислоты, а затем связать в комплекс, избыток  $\text{HF}$  (см. выше).

К полученному азотнокислому раствору приливают 3—5 мл 4%-ного раствора марганцевокислого калия для окисления низших окислов фосфора и некоторых органических соединений (см. стр. 87) и кипятят до выпадения бурого осадка гидрата двуокиси марганца  $MnO(OH)_2$ . При этом окраска раствора, вызванная избытком введенного марганцевокислого калия должна исчезнуть.

**Примечание.** При определении фосфора в сталях, содержащих хром, указанного количества раствора  $KMnO_4$  может оказаться недостаточно вследствие того, что он будет расходоваться на окисление хрома. В этом случае раствор  $KMnO_4$  приливают до наступления заметной окраски, вызванной избытком окислителя. То же следует иметь в виду, если в растворе имеется соляная кислота (например, в случае предшествовавшего отделения кремневой кислоты, см. Примечание на стр. 101).

Не прекращая нагревания раствора, к нему приливают постепенно по каплям 15%-ный раствор азотистокислого калия или соли сернокислого закисного железа до полного растворения осадка  $MnO(OH)_2$ . Раствор должен стать прозрачным; если в нем присутствует незначительный мелкий темный осадок карбидов, то на это можно не обращать внимания.

**Примечание.** Растворение осадка двуокиси марганца может быть достигнуто также прибавлением к анализируемому раствору по каплям насыщенного раствора сернистого газа с последующим кипячением раствора в течение 3—4 мин для удаления избытка  $SO_2$ .

Охладив раствор, приливают к нему для нейтрализации избытка кислоты разбавленный (1:1) раствор аммиака до тех пор, пока образующийся при этом осадок гидратов железа и других элементов, который вначале легко растворяется при взбалтывании содержимого колбы, не станет растворяться очень медленно ближе к концу нейтрализации или даже совсем не прекратит растворяться. В последнем случае к раствору приливают по каплям разбавленную (1:1)  $NH_3$  до растворения осадка гидратов.

Признаком приближения момента, когда осадок гидратов станет растворяться с трудом или совсем перестанет растворяться, является изменение светло-желтой (а в случае присутствия в сплаве хрома или никеля — светло-зеленой) окраски анализируемого раствора в вишневый или «чайный» цвет.

К горячему раствору приливают 5 мл  $HNO_3$  плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ , затем добавляют 30—40 мл 30%-ного раствора (или 10—12 г кристаллического) азотнокислого аммония и осаждают фосфорную кислоту при 50—60° С, приливая к анализируемому раствору тонкой струей с периодическим размешиванием его (путем вращения колбы) 40—50 мл раствора молибденовокислого аммония (последний должен быть заранее нагрет в отдельном стакане до 50—60° С, но не выше во избежание выпадения белого осадка молибденовой кислоты). Температура раствора сплава после прибавления молибденовой жидкости должна быть 55—60° С.

К раствору сплава прибавляют 2—3 капли 25%-ного раствора аммиака, чтобы вызвать образование центров кристаллизации осадка (см. ниже Примечание 1), и тут же колбу с раствором энергично взбалтывают в течение 3—4 мин (колбу следует предварительно закрыть пришлифованной или резиновой пробкой во избежание потерь раствора) до начала выпадения желтого мелкокристаллического осадка фосфорномолибденовокислого аммония. После этого раствору с осадком дают отстояться 1—2 ч при 35—40° С (см. Примечание 2) или до следующего дня при комнатной температуре.

Примечания:

1 Раствор аммиака (2—3 капли) прибавляют с тем, чтобы вызвать образование зародышевых кристаллов (центров кристаллизации), поскольку в местах, куда попадают капли раствора аммиака, образуется осадок не только гидрата окиси железа, но одновременно и фосфата железа  $FePO_4$ , что приводит к местному повышению концентрации  $PO_4^{3-}$ -ионов, а следовательно, и к созданию благоприятных условий для зарождения осадка.

2 При ускоренном определении фосфора раствор с осадком после взбалтывания тут же охлаждают в струе воды под краном, закрыв предварительно горлышко колбы стаканчиком, чтобы вода не попала внутрь ее. Далее дают раствору с осадком отстояться 15—20 мин и после этого отфильтровывают осадок, как описано ниже.

Отстоявшийся желтый осадок (см. Примечание 1) отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий некоторое количество бумажной массы (см. Примечание 2).

Примечания:

1. Осадок должен быть расположен на дне сосуда не плотно, а в виде «сеточки», и легко взмучиваться при взбалтывании раствора. Плотно приставший ко дну и плохо всплывающий, как бы сцементированный осадок обычно указывает на превышение температуры анализируемого раствора и раствора молибденовокислого аммония в процессах осаждения фосфорной кислоты и отстаивания осадка.

2. Фильтрование желтого осадка при объемном определении фосфора удобно производить на уложенный в цилиндрическую воронку (фильтровальную трубку, рис. 12) слой беззольной бумажной массы (так называемой *мцерированной бумаги*) или мелковолоконнистого асбеста. Размеры воронки (рис. 12) обычно следующие. Верхняя часть: диаметр 23—25 мм, длина 80—85 мм; нижняя часть (носик): диаметр 6—7 мм, длина 95—100 мм. Цилиндрическую воронку для фильтрования готовят следующим способом. Сначала на дно широкой части трубки кладут в качестве подстилки маленький томпон из стеклянной или обычной ваты так, чтобы часть ее была введена в узкую трубку (носик) воронки. Затем помещают воронку в горлышко конической колбы при помощи пробки или металлической (или из плотного картона) пластинки с отверстием и наливают в нее небольшими количествами взмученную в воде мелкоиздробленную бумажную массу или мелковолоконнистый асбест, давая каждый раз стечь воде для лучшего уплотнения массы. Это повторяют 2—3 раза, чтобы получить достаточно плотный и быстро фильтрующий, вместе с тем не очень высокий (около 10—12 мм) слой бумаги, что затруднило бы последующее фильтрование и растворение осадка, а также сам процесс титрования.

Если применяют мелковолоконнистый асбест (для тиглей Гуча), то удобнее все необходимое количество его, взмученное в воде, налить в воронку сразу и дать воде стечь до конца; при постепенном наливании взмученного асбеста значительная часть его может проскочить через нижний слой ваты. Бумажная масса, применяемая для фильтрования, не должна содержать фосфорнокислых солей и других соединений, взаимодействующих с едкой ше-

лочью, что устанавливается холостым опытом (см. ниже). С этой целью берут применяемое обычно количество взмученной в воде бумажной массы, помешают ее в воронку указанной формы и пропускают через нее азотную кислоту в таком же количестве и в той же концентрации, как и при фильтровании анализируемого раствора. Затем промывают слой бумажной массы теми же промывными растворами и в том же количестве, какие применяют для промывания осадка фосфорномолибденовой соли (см. ниже). После этого промывают бумажную массу переносят из воронки в коническую колбу, где ее взмучивают с определенным объемом титрованного раствора едкого натра, применяемым при определении содержания фосфора, и после титрования азотной кислотой вычисляют по приведенной ниже формуле содержание фосфора в бумаге, которое и является «*поправкой*», вносимой в результаты анализа. «*Поправка*», выраженная в эквивалентном количестве *мл* титрованного раствора NaOH, не должна превышать 0,1—0,2 *мл*.

«*Холостой опыт*» с реактивами выполняют периодически, одновременно с анализом производственных образцов. Условия его проведения, используемые реактивы и их количество должны быть теми же, как при анализе сплава (см. стр. 98 и др.). При этом проведение отдельного холостого опыта только с бумажной массой является лишним.

Раствор сплава сначала фильтруют путем декантации, а затем промывают осадок в колбе 2—3 раза холодной смесью равных объемов 3% HNO<sub>3</sub> и 6% KNO<sub>3</sub>. После этого переносят весь осадок на фильтр и промывают колбу и фильтр той же смесью до удаления ионов железа (проверка стекающей из воронки промывной жидкости раствором (NH<sub>4</sub>)CNS; при этом необходимо следить, чтобы конец воронки не касался фильтра).

**Примечание** В процессе фильтрования следует наблюдать, не проходит ли в фильтрат осадок фосфорномолибденовой соли. С этой целью фильтрат в колбе взбалтывают вращательным движением и смотрят, собирается ли на дне колбы (в центре) желтый осадок. В случае его наличия содержимое колбы фильтруют повторно.

В конце фильтрования колбу и осадок промывают 5—6 раз холодным 5%-ным нейтральным раствором KNO<sub>3</sub> или 10%-ным раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до полного удаления азотной кислоты (при добавлении к 10—15 каплям стекающей промывной жидкости в пробирке или на часовом стекле 1—2 капель титрованного раствора NaOH и 1 капли раствора фенолфталеина жидкость должна окраситься в малиновый цвет).

**Примечание.** Промывать осадок одной водой без электролита нельзя, так как это вызовет его пептизацию. По окончании фильтрования и промывания осадка фильтрат в колбе вместе с промывными растворами хорошо взбалтывают, дают постоять 2—3 *мин* и смотрят, нет ли на дне желтого осадка; если осадок оказался, то его следует отфильтровать через другой слой бумажной массы, промыть, как описано выше, и присоединить к основной части осадка.

Промытый осадок фосфорномолибденовой соли аммония вместе с фильтром или с фильтрующим бумажным (асбестовым) слоем переносят в ту же коническую колбу, в которой проводят осаждение фосфорной кислоты.

**Примечание.** Для этого отверстие широкой части воронки вставляют в горлышко колбы и выталкивают тонкой стеклянной палочкой, встав-

ляемой в узкий отросток (носик), содержимое воронки в колбу. Оставшуюся на стенках воронки часть осадка смывают в колбу водой, лишенной  $\text{CO}_2$  (см ниже). Если подкладкой фильтрующего слоя является стеклянная вата, то, убедившись, что на ней нет желтого осадка ее следует оставить в воронке, так как многие сорта стеклянной ваты при обработке водой выделяют свободную щелочь, что повлияет на точность результатов

К осадку в колбе приливают 20—25 мл свежепрокипяченной, лишенной  $\text{CO}_2$  холодной воды, 1—2 капли раствора фенолфталеина и 15—20 мл (из бюретки) титрованного раствора  $\text{NaOH}$  до появления интенсивной красно-малиновой окраски. Закрыв горлышко колбы шлифованной или резиновой пробкой, взбалтывают содержимое ее до тех пор, пока фильтр не распадется на мелкие куски (бумажный или асбестовый фильтрующий слой должен равномерно, без комков, расположиться по дну колбы).

Если при взбалтывании окраска раствора исчезнет, что указывает на недостаточное количество прилитого раствора едкой щелочи (в этом случае должен наблюдаться частично нерастворенный желтый осадок), то следует прилить еще 5—10 мл этого раствора до появления устойчивой красно-малиновой окраски и продолжать перемешивать содержимое колбы еще 1—2 мин.

После наступления устойчивой окраски вынимают пробку, ополаскивают ее (над горлышком колбы) и стенки колбы водой, лишенной углекислоты, и тут же титруют избыток раствора едкого натра раствором азотной (серной) кислоты до полного исчезновения малиновой окраски раствора (следует убедиться в полном отсутствии желтого осадка на белых волокнах бумаги).

Примечания: 1 Титрование следует проводить при комнатной температуре раствора, так как при более высокой температуре под действием едкой щелочи может выделиться из раствора некоторое количество аммиака, что может привести к неточным результатам (см стр. 90, 91).

2. Для проверки правильности проведенного титрования к раствору в колбе приливают 1—2 капли титрованного раствора  $\text{NaOH}$ , в результате чего содержимое колбы должно вновь окраситься в устойчивый малиновый цвет

Можно поступить также следующим образом: отметить число мл раствора едкого натра и азотной кислоты, примененных в проведенном (первом) титровании, затем прилить к анализируемому раствору из бюретки еще 3—5 мл раствора едкого натра и вновь произвести титрование раствором кислоты до момента обесцвечивания анализируемого раствора.

Результаты вычисления содержания фосфора, полученные по данным первого и второго титрований (имея в виду в последнем случае общее число мл как раствора едкого натра, так и кислоты, пошедших на первое и второе контрольное титрование) должны между собой хорошо совпасть

Содержание фосфора в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$\%P = \frac{[V - (V_1 K)] T_P 100}{H},$$

где  $V$  — число мл титрованного раствора едкого натра, включая избыток, прилитое для растворения осадка фосфорномолибденовокислого аммония;

$V_1$  — число мл раствора  $\text{HNO}_3$ , пошедшее на титрование избытка раствора  $\text{NaOH}$ ;

$K$  — коэффициент соотношения между эквивалентными объемами растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$ , участвующих при их непосредственном взаимном титровании (см. стр. 100);

$T_P$  — титр раствора  $\text{NaOH}$  на фосфор (установку титра см. стр. 99);

$H$  — навеска сплава, г.

В полученный результат вносят поправку на холостой опыт (см. стр. 104, 105, Примечание).

Допустимые расхождения результатов определения содержания фосфора объемным методом см. в табл. 6.

#### Определение содержания фосфора в присутствии мешающих элементов W, Zr, Ti, Nb, Ta, Si, V, As (схемы определений)<sup>1</sup>

Как уже отмечалось в обзоре методов определения содержания фосфора (стр. 89, 90), некоторые присутствующие в анализируемом образце одновременно с фосфором сопутствующие элементы мешают анализу вследствие того, что одни из них (мышьяк, ванадий, кремний) подобно фосфору осаждаются молибденовокислым аммонием (в этом случае результаты окажутся завышенными), а другие (цирконий, ниобий, тантал, титан) выпадают в осадок в процессе растворения навески и увлекают с собой часть фосфорной кислоты, которая по этой причине не может быть в дальнейшем осаждена в виде фосфорномолибденовокислой соли (в этом случае результаты окажутся заниженными). Кроме того, некоторые из этих элементов (Ti, V) замедляют выпадение осадка фосфоромолибдата аммония или образуют растворимые соединения, например гетерополиокислоту (стр. 89).

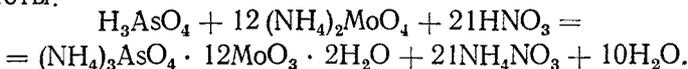
Ниже описаны схемы методов определения содержания фосфора в присутствии (W, Zr, Ti, Nb, Ta, V, As, Si). При определении содержания фосфора в присутствии этих элементов значительно удлиняется время, необходимое для выполнения анализа, вследствие чего объемный метод в этих условиях теряет значение ускоренного. Тогда в ряде случаев ускоренным может стать колориметрический метод (см. ниже).

#### *Определение в присутствии мышьяка*

Мышьяк в виде мышьяковой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , образующийся одновременно с фосфорной кислотой в процессе растворения навески сплава (см. стр. 89), так же, как и последняя, осаждает

<sup>1</sup> Подробное описание практического определения фосфора в присутствии мешающих элементов см. в работах [1, 156].

ся молибденовокислым аммонием в виде комплексной гетерополикислоты:



Этот осадок в дальнейшем ведет себя подобно осадку фосфорномолибденовокислого аммония, что приводит к получению завышенных результатов на содержание фосфора.

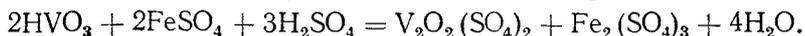
Ввиду этого при содержании выше 0,05% мышьяк должен быть предварительно отделен осаждением его из солянокислого раствора сероводородом в виде  $\text{As}_2\text{S}_3$  (отчасти  $\text{As}_2\text{S}_5$ ) или удалением в виде летучего соединения  $\text{AsBr}_3$  путем выпаривания раствора анализируемого сплава, содержащего концентрированную соляную кислоту и бромистоводородную кислоту  $\text{HBr}$  или ее соль  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Дальнейший анализ ведут так, как описано на стр. 103, начиная с прибавления раствора  $\text{KMnO}_4$ , удалив предварительно из раствора соляную кислоту выпариванием его с азотной кислотой (см. Примечание на стр. 101, 102).

#### *Определение в присутствии ванадия*

Ванадиевая кислота  $\text{HVO}_3$  замедляет выпадение осадка фосфорномолибденовокислого аммония вследствие образования растворимого комплексного соединения (гетерополикислоты)  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3(\text{V}_2\text{O}_6)_3]^*$ , в виде которого связывается часть фосфора (фосфорной кислоты). Вместе с тем подобно фосфорной кислоте ванадиевая кислота сама образует с молибденовокислым аммонием нерастворимый осадок, что легко обнаружить по оранжевому цвету (вместо желтого цвета) осадка фосфорномолибденовой соли, если осаждение фосфорной кислоты ведут в присутствии ванадиевой кислоты. В этом случае результаты на фосфор также получаются неточными (завышенными).

Ввиду этого в присутствии ванадия в количестве более 0,15% (при более низком содержании отмеченные выше ошибки анализа практически взаимно компенсируются) пятивалентный ванадий должен быть до осаждения фосфорной кислоты предварительно восстановлен в четырехвалентный, который не образует указанных соединений, поэтому не влияет на дальнейшее определение фосфора. Для этого перед осаждением фосфорной кислоты молибденовокислым аммонием (см. стр. 103) азотнокислый раствор образца охлаждают до 25° С и прибавляют к нему некоторый избыток аммиака до выпадения осадка гидратов, который затем растворяют в соляной кислоте (1:1), стараясь не прибавлять ее в избытке.

Для восстановления  $\text{VO}_3^-$  в  $\text{V}_2\text{O}_4^{4+}$  к раствору приливают 25 мл 10%-ного раствора  $\text{FeSO}_4$  или соли Мора:



\* См. Примечание на стр. 94.

Пятивалентный ванадий можно восстанавливать также солянокислым гидроксиламином ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ). После этого раствор охлаждают до  $25^\circ\text{C}$ , приливают к нему 40 мл 30%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , осаждают фосфорную кислоту при  $25^\circ\text{C}$  раствором молибденовокислого аммония (см. стр. 103, 104) и тщательно перемешивают содержимое колбы. Дают раствору отстояться в течение 1—2 ч при  $30\text{—}35^\circ\text{C}$ , после чего отфильтровывают желтый (без оранжевого оттенка) осадок и продолжают вести анализ, как описано выше (см. стр. 104—107).

#### *Определение в присутствии кремния*

При повышенном содержании в образце кремния кремневая кислота, получающаяся в результате растворения навески, может образовать при осаждении фосфорной кислоты осадок кремнемолибденовой гетерополикислоты, что вызовет ошибку в определении фосфора. Кроме того, осадок кремневой кислоты замедляет фильтрование и промывание желтого осадка фосфорномолибденовой соли.

В случае повышенного содержания кремния (выше 0,5%) фосфор определяют так, как указано в Примечании на стр. 101.

#### *Определение в присутствии вольфрама [157]*

Вольфрамовая кислота подобно кремневой способна удерживать часть фосфорной кислоты. В этом случае навеску образца растворяют в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3. С полученным раствором поступают дальше так же, как указано в Примечании на стр. 101 при отделении кремния, включая выпаривание фильтрата от осадка кремневой кислоты (который в данном случае будет содержать и вольфрамовую кислоту) с азотной кислотой, для удаления большей части соляной кислоты (фильтрат сохраняют для дальнейшего анализа см. стр. 110).

Осадок кремневой и вольфрамовой кислот прокаливают в платиновом тигле и обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами для удаления кремневой кислоты; оставшуюся в тигле вольфрамовую кислоту прокаливают, сплавляют с безводным углекислым натрием или с  $\text{KNaCO}_3$ . Далее плав выщелачивают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток, промывая его горячим 3%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; остаток отбрасывают (см. ниже об определении фосфора в присутствии циркония, титана, ниобия и тантала).

К полученному фильтрату приливают затем разбавленную (1 : 1)  $\text{HNO}_3$  до наступления кислой реакции (по метилоранжу), приливают к нему 2—3 мл 5%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ , после чего прибавляют избыток (5—10 мл) 25%-ного раствора аммиака и нагревают для лучшего выпадения осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{FePO}_4$ . Осадок отфильтровывают, промывают 5—6 раз теплым 5%-ным

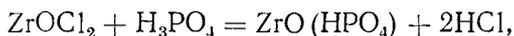
раствором аммиака, растворяют на фильтре в небольшом количестве разбавленной (1 : 4)  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ , собирая раствор в колбу, в которой содержится основной раствор анализируемого образца, т. е. фильтрат от осадка вольфрамовой и кремневой кислот (см. выше). Дальнейшее выполнение анализа ведут, как описано на стр. 103, начиная с окисления полученного раствора раствором марганцевокислого калия.

В тех случаях, когда вольфрамовая сталь с низким содержанием W растворяется в азотной кислоте полностью (без образования нерастворимого остатка), фосфор определяют, как и в обычных сталях (см. стр. 100).

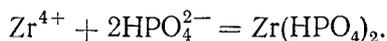
*Определение в присутствии циркония, титана, ниобия и тантала (свыше 0,1% каждого из них, в отсутствие других специальных элементов)*

В данном случае рассмотрим методику анализа, когда перечисленные элементы содержатся каждый в количестве свыше 0,1% в присутствии других специальных элементов.

Цирконий, титан, ниобий и тантал обладают повышенной способностью адсорбировать фосфорную кислоту. Цирконий связывает ее в виде нерастворимого в кислотах фосфорнокислого цирконила:



или



Кроме того, цирконий при осаждении фосфорной кислоты молибдатом аммония образует с этим реактивом гетерополи-кислоту  $\text{H}_8[\text{Zr}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  и ее соль  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_5[\text{Zr}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  [158].

Титан образует с  $\text{PO}_4^{3-}$  ионами в кислой среде нерастворимые фосфаты переменного состава [159]. Ниобиевая и танталовая кислоты, образующие в процессе растворения навески сплава нерастворимые осадки, также увлекают некоторую часть фосфорной кислоты. Адсорбция фосфорной кислоты заметно увеличивается при совместном присутствии всех или некоторых из этих элементов.

В присутствии всех этих элементов навеску образца растворяют в смеси азотной и соляной кислот, как и в случае присутствия вольфрама (см. стр. 109) и весь дальнейший анализ ведут тем же путем до момента получения в платиновом тигле остатка после удаления кремневой кислоты. Фильтрат, как и в том случае, выпаривают дважды с  $\text{HNO}_3$  для удаления большей части соляной кислоты.

Остаток в тигле сплавляют с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и плав выщелачивают горячей водой. Далее отфильтровывают нерастворимый остаток, содержащий практически весь титан, цирконий, ниобий и тантал и промывают его 3%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (остаток отбрасывают).

Полученный фильтрат подкисляют азотной кислотой, выпаривают до небольшого объема (5—10 мл), затем разбавляют водой до 20—25 мл и кипятят 3—5 мин (если при этом образуется осадок, его отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячей водой) и присоединяют раствор (фильтрат) к основной части анализируемого раствора (т. е. к фильтрату от осадка циркония титана и др., выпавшего в процессе растворения навески и выпаривания раствора досуха, см. выше).

**Примечание.** Мешающее влияние одного титана может быть устранено связыванием его в устойчивый фторидный комплекс  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  прибавлением к раствору HF (или ее соли), избыток которой связывают затем борной кислотой в комплекс  $[\text{BF}_4]^-$ .

Дальнейший анализ ведут, начиная с окисления раствора сплава раствором  $\text{KMnO}_4$  (см. стр. 103).

### *Определение в присутствии ниобия и тантала*

Стали, содержащие ниобий и тантал, растворяют так же, как и простые стали в разбавленной 1 : 1  $\text{HNO}_3$  и окисляют раствором  $\text{KMnO}_4$ . После растворения осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  действием раствора  $\text{KNO}_2$  переливают полученный раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают сосуд азотной кислотой (1 : 1) и разбавляют до метки. Далее отфильтровывают через сухой фильтр и воронку в сухой стакан около 75 мл раствора для отделения от ниобия и тантала. Берут пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и ведут анализ дальше, начиная с нейтрализации раствора аммиаком (см. стр. 103) [17].

### **Определение содержания фосфора колориметрическим методом**

(Сущность метода см на стр. 94).

#### *Необходимые приборы*

Фотоколориметр дифференциальный (модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57, см. стр. 315) или спектрофотометр (модели СФ-4, см. стр. 306) Можно пользоваться визуальным колориметром типа Дюбоска (модели КОЛ-1).

#### *Необходимые реактивы*

1. Аммиак, 25%-ный раствор, ч д а

2. Аммоний молибденовокислый, перекристаллизованный, ч д а 50 г мелкоизмельченной перекристаллизованной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  растворяют в 300—350 мл теплой (35—45° С) воды. Если окажется даже незначительная муть, раствор предварительно фильтруют и затем разбавляют водой до 1 л (см стр. 315). Перекристаллизацию соли производят следующим способом. 125 г исходного мелкоизмельченного препарата  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  растворяют в 200 мл горячей (75—80° С) воды при размешивании. Не давая раствору остывать (время от времени нагревая), быстро фильтруют его через складчатый фильтр в стакан емкостью 1 л. Совершенно прозрачный фильтрат охлаждают и приливают к нему при размешивании 150 мл этилового спирта

После отстаивания в течение 1,5—2 ч осторожно сливают весь маточный раствор, оставшиеся в стакане кристаллы промывают 2—3 раза спиртом, пе-

решают на часовое стекло и высушивают на воздухе, покрыв фильтром. Перекристаллизацию можно проводить также непосредственно из полученного водного раствора, предварительно концентрируя его. Перекристаллизованную соль хранят в стеклянной банке с прилифованной пробкой

3. Железоаммониевые квасцы ч. д. а. 182 г соли  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.) растворяют в 200 мл воды, содержащей 80 мл  $\text{HCl}$ , плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>; если окажется муть, раствор фильтруют и затем разбавляют водой до 0,5 л. Раствор хранят в закрытой склянке. 25 мл этого раствора содержит 1 г железа.

4. Калий марганцевокислый, ч. д. а. (4%-ный раствор).

5. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

6. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

7. Натрий сернистокислый (сульфит) безводный, ч. д. а. 200 г соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  растворяют в 400—500 мл горячей (60—70° С) воды; если раствор мутный, фильтруют его и затем разбавляют водой до 1 л. Раствор хранят в закрытой склянке.

**Примечание** Все реактивы должны быть проверены на содержание фосфора проведенным с ними холостого опыта в тех же условиях, в каких проводят само определение содержания фосфора колориметрическим методом (см. ниже).

8. Стандартный образец (с. о.) стали (чугуна) с известным содержанием фосфора (см. стр. 302, п. 4, б).

9. Стандартный раствор соли фосфора. 0,439 г соли однозамещенного химически чистого (х. ч.) фосфорнокислого калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  растворяют в воде, в мерной колбе емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,1 мг фосфора. В случае необходимости стандартный раствор может быть разбавлен до более низких концентраций. Стандартный раствор может быть использован для построения калибровочных кривых и в других контрольных случаях

10. Эфир серный (или изобутиловый спирт)<sup>1</sup>.

### *Выполнение определения*

При содержании фосфора до 0,2% берут навеску средней пробы сплава [40] в 1 г; при содержании фосфора выше 0,2% берут навеску 0,5 г.

Навеску в виде мелких стружек растворяют в конической колбе емкостью 250 мл в 20 мл разбавленной (1 : 1)  $\text{HNO}_3$ . Кислоту приливают постепенно по 5—6 мл (в вытяжном шкафу) и ожидают, пока не прекратится обильное выделение бурых окислов азота. Затем накрывают колбу часовым стеклом и умеренно нагревают на песчаной бане до прекращения реакции растворения (в нерастворимом остатке может оказаться графит, а в случае анализа чугуна — кремневая кислота и некоторые карбиды).

**Примечание.** При навеске образца 0,5 г к полученному раствору приливают из бюретки 12,5 мл раствора железосаммонийных квасцов, что соответствует 0,5 г железа; таким образом, общее количество железа в растворе составит 1 г.

К полученному раствору приливают 5 мл 4%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  и кипятят его до выпадения бурого осадка гидрата дву-

<sup>1</sup> См. стр. 97 и там же сноску

окси марганца  $MnO(OH)_2$  и затем до обесцвечивания фиолетово-красной окраски, вызванной избытком раствора  $KMnO_4$ . Для растворения осадка  $MnO(OH)_2$  к горячему раствору приливают из бюретки постепенно, при взбалтывании содержимого колбы, 20%-ный раствор сернистокислого натрия (всего около 2 мл), пока анализируемый раствор не станет прозрачным.

Полученный раствор нагревают до кипения для удаления окислов азота, затем охлаждают и переливают в мерную колбу емкостью 100 мл. Колбу, в которой содержался раствор, ополаскивают 3—4 раза холодной водой, присоединяя ее к содержимому мерной колбы; далее приливают воды до метки и тщательно перемешивают раствор.

**Примечание.** При определении фосфора в чугунах полученный азотнокислый раствор после растворения осадка  $MnO(OH)_2$  (см. выше), в котором может содержаться осадок графита и кремневая кислота, разбавляют 20 мл горячей воды и отфильтровывают через фильтр средней плотности в мерную колбу емкостью 100 мл, промывая осадок на фильтре 3%-ной (по объему) горячей азотной кислотой. Содержимое мерной колбы охлаждают до комнатной температуры в струе воды под краном, разбавляют до метки, тщательно перемешивают и проводят дальше анализ так, как описано ниже, начиная со взятия пипеткой 10 мл этого раствора

Берут из мерной колбы пипеткой 10 мл раствора, переливают его в коническую колбу емкостью 100 мл, куда приливают затем 5 мл воды и добавляют по каплям из бюретки раствор аммиака (25%) до начала выпадения незначительного осадка (мути) гидрата окиси железа  $Fe(OH)_3$  и др. Осадок растворяют в разбавленной (1:1) соляной кислоте, приливая ее также по каплям из бюретки до момента полного исчезновения осадка, одновременно размешивая раствор в колбе.

После этого к раствору приливают из одной бюретки 4 мл  $HCl$  (1:1), а из другой 6 мл 20%-ного раствора сернистокислого натрия, нагревают раствор и кипятят его в течение 1 мин для полного восстановления железа — до изменения окраски раствора из красноватой в светло-желтую.

Если цвет раствора в это время имеет зеленоватый оттенок, то, не охлаждая его, следует прилить к нему из бюретки еще 1—2 мл раствора сернистокислого натрия и прокипятить.

Колбу с восстановленным раствором охлаждают в струе воды под краном, покрыв горлышко колбы стаканом, чтобы предупредить попадание водопроводной воды.

К холодному раствору приливают из бюретки 12 мл  $HCl$  (1:1) для создания кислотности раствора, при которой кремневая и мышьяковая кислоты не образуют с молибдатом гетерополикислот. Далее по каплям из бюретки приливают 4 мл раствора молибденовокислого аммония, непрерывно взбалтывая колбу с анализируемым раствором. Раствор окрашивается при этом в синий цвет вследствие образования молибденовой сини.

**Примечание.** Медленное прибавление раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и одновременное перемешивание содержимого колбы предупреждают неравномерное распределение реактива в растворе, что могло бы вызвать местные повышенные его концентрации и, вследствие этого, частичное восстановление свободных ионов молибдата  $\text{MoO}_4^{2-}$  (см. стр. 95).

Окрашенный раствор тут же переливают в мерную колбу емкостью 50 (100) *мл* (в зависимости от интенсивности окраски), ополаскивают коническую колбу 2—3 раза небольшими количествами (по 2—3 *мл*) воды, присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Далее дополняют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. По истечении 1—2 *мин* полученным раствором наполняют кювету (шириной 20 или 40 *мм* в зависимости от интенсивности окраски) и производят измерение светопоглощения на фотоколориметре ФЭК-М (см. стр. 315, рис. 22 и 23)<sup>1</sup> или спектрофотометре СФ-4 (см. рис. 18—21, стр. 306).

Измерение следует проводить через 10—15 *мин* с момента разбавления раствора в мерной колбе.

Содержание фосфора в процентах находят по калибровочной кривой, построенной в тех же условиях по соответствующим стандартным образцам (см. стр. 317).

#### Примечания:

1. Если в анализируемом образце содержатся кремний (свыше 0,5%) и мышьяк (свыше 0,003%), то измерение интенсивности окраски следует производить в течение 8—10 *мин* после прибавления молибденовокислого аммония.

2. Все аналитические операции, связанные с выполнением данного метода, необходимо проводить с соблюдением указанных количеств реактивов, от чего зависит точность и воспроизводимость результатов анализа. При массовых анализах для этой цели удобно пользоваться автоматическими пипетками соответствующей емкости.

При пользовании визуальным колориметром погружения типа Дюбоска (модели КОЛ-1) одновременно с анализируемым образцом ведут в тех же условиях (в отношении навески сплава, количества реактивов, емкости мерной колбы, пипетки и др.) анализ стандартного образца с близким содержанием фосфора и других компонентов (стр. 302, п. 4, б). Полученный окрашенный раствор стандартного образца является эталонным раствором, с которым сравнивают светопоглощение (интенсивность окраски) анализируемого раствора.

Уравнивая обычным способом интенсивность окраски обоих растворов в колориметре, вычисляют содержание фосфора в исследуемом образце. Описание техники измерения в визуальном колориметре типа Дюбоска см. в работе [1 (стр. 50)].

<sup>1</sup> См. стр. 97 и там сноску 1 об экстрагировании фосфорномолибденовой гетерополиокислоты органическими растворителями (эфиром и др.) с целью отделения раствора от мешающих определению фосфора элементов и повышения чувствительности метода (см. также колориметрическое определение содержания кремния, стр. 125).

Содержание фосфора при визуальном измерении вычисляют по формуле

$$\% P = \frac{P_{\% (с.о)} \cdot h_{эт}}{h_{ан}},$$

где  $P_{\% (с.о)}$  — содержание фосфора в стандартном образце, %;  
 $h_{эт}$  — высота (среднее значение) столба эталонного раствора по шкале колориметра;

$h_{ан}$  — высота (среднее значение) столба анализируемого раствора по шкале колориметра.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для фосфора

Удельный вес фосфора. . . . . белого 1,82; красного 2,2  
 Температура плавления фосфора. . . . . белого 44,2° С; красного 5,90° С.  
 Температура кипения белого фосфора. . . . . 281° С.

Атомный вес фосфора  
 и молекулярные веса его соединений<sup>1</sup>

Атомный вес фосфора . . . . . 30,9738.

Соединение	Молекулярный вес
$P_2O_5$ . . . . .	141,9446
$H_3PO_4$ . . . . .	97,99531
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ . . . . .	1,876,34554
$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ . . . . .	3596,4614
$PbMoO_4$ . . . . .	367,1276
$Mg_2P_2O_7$ . . . . .	222,5674

Факторы для пересчета на Р \*

$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ . . . . .	0,016507
$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ . . . . .	0,017224
$Mg_2P_2O_7$ . . . . .	0,27831
$PbMoO_4$ . . . . .	0,00703

Таблица 6

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания фосфора объемно-щелочным и фотоколориметрическим методами (см. стр. 52)

При содержании фосфора, %		Допустимые расхождения % (абс.)	
от	до	для объемного метода	для фотоколориметрического метода
—	0,010	—	±0,0010
0,010	0,030	±0,0020	±0,0015
0,030	0,050	±0,0025	±0,0025
0,050	0,10	±0,0035	±0,0035
0,10	0,20	±0,0075	±0,0075
0,20	0,50	±0,0100	±0,010
0,50	1,00	±0,015	±0,015
Выше 1,0	—	±0,025	±0,025

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов элементов в табл. 3 Приложений.

\* См. сноску 2 на стр. 51.

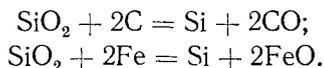
## Глава IV

### КРЕМНИЙ

Берцелиус в 1822 г. первый выделил элементарный кремний.

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Кремний в тех или иных количествах содержится практически во всех железных сплавах и в сплавах на основе хрома, никеля, молибдена и других металлов, переходя в них непосредственно из руды и других шихтовых материалов (флюсов, ферросплавов), огнеупоров и шлака (при кислородном процессе) в результате восстановительных реакций, сопровождающих плавку:



Кремний вводится также в процессе раскисления жидкого металла ферросилицием, силикомарганцем, силикокальцием и другими высококремнистыми ферросплавами и комплексными раскислителями (силикоалюмомарганцем и др.).

Содержание кремния в качестве компонента сплава предусматривается соответствующей маркой и в отдельных случаях достигает нескольких процентов и выше. Стали большинства марок имеют Si в пределах от 0,1 до 1%; его содержится 2—3% в жаропрочных сталях, около 3—4% в трансформаторной стали и 12—18% в кислотоустойчивых сплавах. В чугунах содержание кремния составляет в пределах от десятых долей процента до 4—4,5% (в силикошпигеле — до 13%). Содержание кремния в ферросилиции достигает 95% (марка Си90). В металлах высокой чистоты (Ni, Cr, Ti, Zr, Nb, Ta и др.) и в их сплавах кремний содержится в пределах сотых и тысячных долей процента.

#### 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

##### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ

В железных сплавах кремний содержится в трех формах:

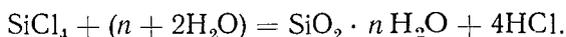
- а) в виде твердого раствора кремния в железе;
- б) в виде *силицидов железа*, марганца и других элементов (FeSi<sub>2</sub>; FeSi; MnSi; FeMnSi), где нормальные валентные связи не проявляются;

в) в виде силикатов (окисленная форма кремния)  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и др. (так называемые — *неметаллические включения*). Обычно определяют *общее содержание* кремния.

В процессе растворения навески образца в отдельных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ) или в их смесях перечисленные соединения кремния разлагаются, образуя кремневую кислоту, значительная часть которой остается в коллоидном состоянии в растворе (*силикозоля*), особенно при растворении навески в  $\text{HNO}_3$ . Меньшая часть кремневой кислоты выпадает в осадок в студнеобразной, хлопьевидной форме (*силикогель*).

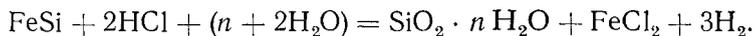
Реакция образования кремнекислоты протекает по стадиям. Сначала можно предположить образование летучих соединений кремния  $\text{SiCl}_4$  — *четыреххлористого кремния* ( $\text{FeSi} + 6\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + \text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2$ ), а также  $\text{SiH}_4$  — *кремневодородного соединения* или *силана* (аналога метана  $\text{CH}_4$ ),  $\text{Si}_2\text{H}_6$  — *дисилана* (аналога этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) и промежуточного между ними соединения — *кремнехлороформа*  $\text{SiHCl}_3$ .

Однако, как показывает опыт, потери кремния в виде этих летучих соединений не наблюдается вследствие большой их способности подвергаться гидролизу в момент образования  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  и др. при взаимодействии последних с водной средой растворителя:



Под  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  следует иметь в виду главным образом ортокремневую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_4$  или  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Общую реакцию, протекающую при растворении сплава, можно представить уравнением



Кремний твердого раствора в результате действия кислоты также образует кремневую кислоту.

Некоторые силикаты (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) кислотами практически не разлагаются.

Для количественного определения содержания кремния необходимо всю образовавшуюся в результате растворения навески сплава кремневую кислоту перевести в нерастворимое состояние. Это и является основной аналитической задачей каждого из применяемых для определения содержания кремний методов (см. ниже), за исключением колориметрического метода, при котором кремний определяется непосредственно в растворе (подобно колориметрическому методу определения содержания фосфора).

Перевод кремнекислоты (*силикозоля* и *силикогеля*) в нерастворимое состояние достигается ее обезвоживанием (*дегидратацией*) при повышенной температуре  $125$ — $150^\circ\text{C}$ .

Молекулы кремневой кислоты, удерживающие переменные количества молекул воды при нагревании, теряют ее, переходя в практически нерастворимую *метакремневую* кислоту:



При высоких температурах (800—900° С) наступает почти полное обезвоживание кремневой кислоты:



Для полного удаления воды из осадка кремневой кислоты, что делает ее практически негигроскопичной, необходимо проводить прокаливание осадка при 1000—1050° С (см. ниже).

Температура прокаливания осад-

ка $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , °С . . . . .	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Содержание $\text{H}_2\text{O}$ , % . . . . .	6,6	5,1	3,8	2,57	2,2	1,0	0,7	0,4	0,0

Высушивание (обезвоживание) кремневой кислоты при 125—150° С не только переводит ее в практически нерастворимое состояние, но одновременно изменяет коллоидную, студнеобразную морфологию осадка, делает его компактным, лучше фильтрующимся, доступным промыванию и, что особенно существенно, менее загрязненным посторонними элементами (которые были адсорбированы кремневой кислотой в коллоидном ее состоянии).

Условия (температурный режим) обезвоживания кремневой кислоты связаны со свойствами кислоты, примененной для выпаривания раствора сплава с целью удаления  $\text{H}_2\text{O}$ ; отсюда и название соответствующих весовых методов определения содержания кремния (см. ниже).

## Весовые методы определения

### *Солянокислотный метод*

Навеску средней пробы образца сплава растворяют в соляной кислоте плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> или разбавленной (1:1), в результате чего кремний образует кремневую кислоту (силикозоль и силикогель, см. выше). Железо при этом переходит в раствор в виде двухвалентного (одновременно растворяются и другие компоненты сплава):

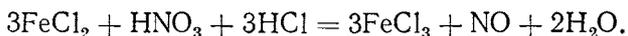


Хром образует при растворении в  $\text{HCl}$  ионы  $\text{Cr}^{2+}$ , которые легко окисляются кислородом воздуха в  $\text{Cr}^{3+}$ .

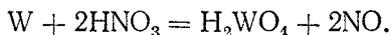
В нерастворимом остатке могут присутствовать незначительная часть кремневой кислоты в виде бесцветного студенистого хлопьевидного осадка (*силикогеля*), а также двуокись кремния в соединении с некоторыми окислами металлов в форме силикатов, нерастворимых в соляной кислоте (см. стр. 117).

В осадке могут присутствовать также графит (при анализе чугуна), карбиды некоторых элементов (Cr, W, Mo, V и др.), а также металлический вольфрам (из твердого раствора), ниобиевая, танталовая и титановая кислоты.

При последующем окислении раствора азотной кислотой, которое лучше проводить после окончания реакции растворения навески в HCl во избежание возможной *пассивизации* поверхности металла, замедляющей дальнейшее растворение навески (например, при высоком содержании хрома), железо окисляют в трехвалентное:



Большинство карбидов также окисляется (разлагается) азотной кислотой. В частности, карбид вольфрама WC, а также металлический вольфрам окисляются в вольфрамовую кислоту  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , выпадающую в виде желтого осадка (часть ее остается в коллоидном состоянии в растворе):



Ниобий и тантал при разложении их карбидов также образуют осадок соответствующих кислот (см. выше). Титан и цирконий при разложении их карбидов азотной кислотой переходят в раствор, если содержание этих элементов меньше 0,3—0,4%; при более высоком содержании они могут частично оказаться в осадке. Молибден и ванадий из карбидов переходят в раствор.

Солянокислый раствор после окисления азотной кислотой выпаривают досуха до удаления запаха HCl. Сухой остаток смачивают соляной кислотой плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, вторично выпаривают досуха и выдерживают при 125—150°С в течение 40—60 мин. Более высокая температура может вызвать загрязнение осадка кремневой кислоты железом и другими примесями, которые не удаляются при последующем промывании осадка.

Высушенный остаток (сухие соли), в котором содержится большая часть уже в достаточной мере обезвоженной кремневой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , смачивают соляной кислотой плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>; далее растворяют соли в воде при кипячении<sup>1</sup> и тут же отфильтровывают [160] осадок кремневой и других кислот, который промывают сначала разбавленной HCl, а затем водой и прокаливают при 1000—1050°С для последующего взвешивания.

Однако не все количество кремневой кислоты в результате проведенных операций оказывается в отфильтрованном осадке. Некоторая незначительная часть ее остается в растворе (фильтрате) как из-за того, что не вся кремневая кислота обезвоживается в необходимой степени и не переходит в нерастворимую форму, так и вследствие того, что в процессе растворения сухого

<sup>1</sup> См. сноску на стр. 123.

остатка в соляной кислоте и воде (перед фильтрованием, см. выше) незначительное количество обезвоженной кремнекислоты переходит обратно в раствор (по этой причине фильтрование осадка должно проводиться тут же после растворения сухих солей).

Ввиду этого при выполнении маркировочных и арбитражных анализов для выделения остаточной кремневой кислоты из фильтрата его вновь выпаривают дважды с соляной кислотой досуха и после растворения сухого остатка в  $\text{HCl}$  и в воде<sup>1</sup> отфильтровывают дополнительный осадок кремневой кислоты, присоединяя его к основной ее части. При выполнении арбитражных анализов на содержание кремния следует одновременно проводить холостую пробу для внесения в результаты соответствующей поправки.

В полученном осадке кремневой кислоты могут содержаться графит, окись алюминия, вольфрамовая, ниобиевая и танталовая кислоты, титан, цирконий (пять последних элементов могут быть связаны с фосфорной кислотой, см. определение содержания фосфора, стр. 90).

Таким образом, при солянокислотном методе обезвоживание кремневой кислоты для перевода ее в нерастворимую форму проводится при  $125\text{—}150^\circ\text{C}$  с предварительным двукратным выпариванием раствора досуха. В соответствующих случаях эту операцию проводят и с фильтратом от осадка кремневой кислоты<sup>1</sup>.

### *Сернокислотный метод*

Навеску сплава растворяют в разбавленной серной кислоте. Здесь также применяется окисление полученного сернокислого раствора сплава азотной кислотой. Отличие состоит в том, что обезвоживание кремневой кислоты, образовавшейся в результате растворения навески образца в разбавленной серной кислоте, протекает в данном случае при более высокой температуре — при выделении паров ангидрида серной кислоты  $\text{SO}_3$ , что достигается при нагревании анализируемого раствора до температуры свыше  $180^\circ\text{C}$ , т. е. когда вся вода (при  $100^\circ\text{C}$ ) и азотная кислота (при  $\sim 120^\circ\text{C}$ ) из этого раствора уже полностью удалены.

Для достижения более полного обезвоживания нагревание при выделении паров  $\text{SO}_3$  продолжают 3—5 мин; при этом содержимое сосуда должно оставаться жидким благодаря избытку  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что приводит к получению менее загрязненного посторонними примесями осадка кремневой кислоты.

*Примечание* При высоком содержании в сплаве хрома продолжительное нагревание раствора во время выделения паров  $\text{SO}_3$  нередко приводит к образованию нерастворимых основных сернокислых солей хрома,

<sup>1</sup> См. стр. 119 и сноску на стр. 123

которые затрудняют дальнейшее определение кремния. В этом случае следует применять хлорноокислотный метод (см. ниже).

После охлаждения приливают к раствору соляную кислоту (для лучшего растворения основных сернокислых солей железа и др.) и воду и нагревают его при кипячении до растворения солей<sup>1</sup>. В осадке находится кремневая кислота, а также могут быть графит, вольфрамовая, ниобиевая, танталовая и титановая кислоты.

Осадок кремневой и других кислот тут же отфильтровывают, промывают и прокаливают при 1000—1050°С для последующего взвешивания.

По той же причине, которая была отмечена при солянокислотном методе, незначительная часть кремневой кислоты может остаться в растворе (фильтрате). При *контрольных (арбитражных)* анализах ее дополнительно выделяют в осадок, выпаривая фильтрат до паров  $\text{SO}_3$  и отделяя выделившееся количество кремневой кислоты фильтрованием, как и в первый раз; оба осадка соединяют и прокаливают совместно. Одновременно с контрольным анализом сплава на содержание кремния следует проводить холостой опыт для внесения поправки в результаты анализа.

Сернокислотный метод пригоден для определения кремния в сталях и сплавах многих марок. При большом содержании в образце титана применение этого метода способствует переводу титана в раствор в виде сернокислой соли, что значительно уменьшает загрязненность этим элементом осадка  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

### *Хлорноокислотный метод*

Этот метод применяется преимущественно для определения содержания кремния в хромистых сталях. Растворение навески средней пробы образца в этом случае также проводят в соляной кислоте и затем окисляют железо и другие элементы и их карбиды азотной кислотой (см. солянокислотный метод, стр. 118). Предварительное разложение карбидов имеет целью предупредить возможное возникновение слабых «взрывов» («толчков»), способных вызвать некоторую потерю раствора, что могло бы быть при непосредственном окислении карбидов концентрированной  $\text{HClO}_4$ .

К полученному раствору приливают в соответствии с навеской необходимое количество хлорной кислоты (30—60 мл) и выпаривают раствор до появления густых паров этой кислоты, что наступает при температуре около 200°С. Парам хлорной кислоты дают выделяться в течение 5—8 мин.

<sup>1</sup> См сноску на стр 123

При этих условиях достигается наибольшая степень обезвреживания кремневой кислоты и выделения ее в осадок (в осадке могут находиться также вольфрамовая, ниобиевая, танталовая и частично титановая кислоты и частично цирконий).

После охлаждения раствора к нему приливают воду (в некоторых случаях и соляную кислоту), кипятят для растворения солей<sup>1</sup> и тут же отфильтровывают осадок кремневой и других кислот, промывая его сначала горячей водой с соляной кислотой, а под конец — одной горячей водой для полного удаления хлорной кислоты во избежание возможных «взрывов» (толчков) при последующем сжигании фильтра. Промытый осадок прокачивают при 1000—1050° С и взвешивают.

При этом методе практически вся кремневая, вольфрамовая, ниобиевая и танталовая кислоты оказываются в осадке, поэтому повторное выпаривание фильтрата для дополнительного выделения остаточной кремневой кислоты обычно проводят только при *арбитражных* анализах (см. выше соляно- и сернокислотные методы); в этих случаях также следует одновременно с анализом сплава вести холостую пробу для внесения поправки в результаты анализа.

Однократное выпаривание раствора с хлорной кислотой дает результаты на 0,02—0,04% выше по сравнению с однократным выпариванием раствора при сернокислотном методе.

Преимуществом хлорнокислотного метода является и то, что вследствие большой окислительной способности  $\text{HClO}_4$  при указанной температуре ( $\sim 200^\circ \text{C}$ ) достигается полное разложение всех карбидов (если они не были разложены соляной и азотной кислотами при растворении навески), а также окисление трехвалентного хрома в хромовую кислоту, которая окрашивает раствор в красно-оранжевый цвет. Это дает возможность в случае необходимости удалить весь хром в виде летучего хлористого хромилла  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  прибавлением к содержимому стакана сухого  $\text{NaCl}$  в процессе обильного выделения паров хлорной кислоты. Вместо  $\text{NaCl}$  можно применить  $\text{HCl}$ , которую приливают очень осторожно, прекратив на это время нагревание раствора ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{HCl} = 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Нагревание с хлористым натрием (или с  $\text{HCl}$ ) при выделении паров хлорной кислоты проводят до прекращения образования (выделения) красных паров хлористого хромилла, после чего добавляют еще  $\text{NaCl}$  (или  $\text{HCl}$ ) и повторяют нагревание раствора для удаления остатка  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Применением хлорной кислоты достигается также и то, что кремневая кислота обычно не загрязняется фосфорнокислыми соединениями циркония и титана.

Известным недостатком метода является сильная окисляющая способность концентрированной (особенно горячей) хлорной кислоты, приводящая в присутствии легко окисляющихся

<sup>1</sup> См. сноску на стр. 123

веществ — карбидов, бумаги и др., как уже было отмечено, к небольшим взрывам и возможным ожогам (см. стр. 318).

Хлорнокислотный метод применяется для маркировочных и арбитражных анализов.

### *Желатиновый метод*

Желатиновый метод [6, 34—36] также относится к весовому определению содержания кремния. Его особенностью является то, что в данном случае кремневая кислота выделяется в осадок не ее обезвоживанием, как это было при предыдущих методах, а в результате коагуляции ее из кислого раствора раствором желатина<sup>1</sup>.

Навеску средней пробы образца (2—5 г) растворяют в разбавленной (1:1)  $\text{HNO}_3$  (50—70 мл); после окончания бурной реакции приливают 30 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и нагревают раствор, одновременно упаривая его до густой консистенции.

*Примечание.* Средне- и высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали можно растворять в  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, с последующим окислением небольшим количеством  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>; хромистые стали с повышенным содержанием  $\text{Si}$  (жаростойкие) растворяют в разбавленной (1:7)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим добавлением  $\text{HNO}_3$  (1:1).

Затем еще приливают 30 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, кипятят около 3 мин., охлаждают до 50—65° С и приливают, по каплям, 1—5 мл (в зависимости от предполагаемого содержания кремния) 5%-ного свежеприготовленного раствора желатина, энергично помешивая при этом раствор (около 1 мин). 0,1 г желатина вызывает осаждение 1 г  $\text{SiO}_2$ .

Раствору с выпавшим осадком кремневой кислоты дают отстояться в течение 5 мин, разбавляют его 80 мл горячей (50—60° С) воды, перемешивают и фильтруют через средней плотности фильтр (вместе с кремневой кислотой в осадке могут быть также  $\text{W}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ). Осадок промывают 3%-ным раствором (по объему)  $\text{HCl}$ , озоляют и прокаливают при 1000—1050° С.

Если прокаленный осадок  $\text{SiO}_2$  недостаточно белый, то его обрабатывают серной и фтористоводородной кислотами для удаления  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{SiF}_4$  и вновь взвешивают; по разности весов до и после обработки находят действительное содержание кремния (см. ниже).

$\text{Mo}$  и  $\text{V}$  не влияют на определение содержания кремния этим методом; он применяется для *ускоренных* определений содержания кремния.

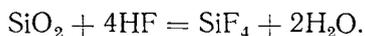
---

<sup>1</sup> Желатин может быть применен с целью более полного выделения кремневой кислоты и при сернокислотном, сернокислотном и хлорнокислотном методах. Его прибавляют во время кипячения раствора сплава, которое проводится перед отфильтровыванием осадка кремневой кислоты (см. стр. 119, 121).

Кроме указанных выше кислот, применяемых для растворения навесок (см. солянокислотный, сернокислотный, хлорнокислотный и желатиновый методы), используют также смесь концентрированных серной и фосфорной кислот (для растворения ферросилиция) и смесь бромистоводородной кислоты с бромом (для растворения высококремнистых сплавов до 10—15% Si). Многие ферросплавы для определения в них содержания кремния разлагают сплавлением навески с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$  и другими плавнями.

Осадок кремневой кислоты, полученный одним из описанных выше методов, не бывает совершенно чистым даже в том случае, если после прокаливания он получается белым (т. е. не окрашенным окислами железа, марганца, хрома и других примесей).

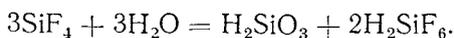
Поэтому всегда при выполнении *маркировочных* и арбитражных (контрольных) анализов или же при маркировочных анализах — в случае, если осадок заметно загрязнен окислами других элементов, прокаленный и взвешенный осадок  $\text{SiO}_2$  подвергают обработке фтористоводородной кислотой в присутствии серной или щавелевой (8%-ный раствор) кислот. Обработку осадка  $\text{SiO}_2$  фтористоводородной кислотой производят также во всех случаях, если в сплаве содержатся Zr, Nb, Ta, Ti. Фтористоводородная кислота, взаимодействуя с кремневой кислотой, образует летучее соединение — *фтористый кремний*  $\text{SiF}_4$ , в виде которого кремний отделяется от примесей:



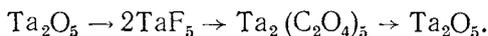
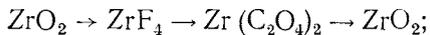
Тигель с остатком («примесями») вновь прокаливают при той же температуре (1000—1050° C) и взвешивают. По убыли веса тигля с его содержимым до и после обработки фтористоводородной кислотой находят вес чистой двуокиси кремния  $\text{SiO}_2$ , по которому и вычисляют содержание кремния в сплаве.

Серная или щавелевая кислоты имеют целью образовать с окислами металлов (примесями), загрязнявшими кремневую кислоту, нелетучие сернокислые или щавелевокислые соли, вместо летучих фтористых солей, удержав их, таким образом, количественно в тигле. Этим создается возможность определить вес примесей после удаления  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{SiF}_4$  и повторного прокаливания остатка, в результате которого сернокислые и щавелевокислые соли примесей разлагаются и вновь образуют те же окислы, в виде которых они были взвешены в первый раз совместно с  $\text{SiO}_2$ .

Серная кислота предупреждает также образование кремневой кислоты и кремнефтористоводородной кислоты вследствие гидролиза фтористого кремния, что затрудняло бы полное удаление кремния в виде  $\text{SiF}_4$ :



Так как некоторые сульфаты  $[Al_2(SO_4)_3; Ti(SO_4)_2]$  разлагаются с большим трудом, что приводит к ошибкам в результатах анализа, вместо серной кислоты рекомендуется применять раствор (8%) щавелевой кислоты, соли которой при прокаливании легко вновь образуют окислы по схемам:

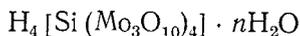


В присутствии в сплаве вольфрама последний при всех приведенных вариантах весового метода определения содержания кремния остается в осадке с кремневой кислотой (часть вольфрамовой кислоты в коллоидном состоянии может оказаться и в растворе); в этом случае остаток в тигле после обработки фтористоводородной кислотой («загрязнения») следует прокаливать при температуре не выше чем  $750-775^\circ C$ , во избежание улетучивания части  $WO_3$ , что привело бы к повышенным результатам анализа на кремний.

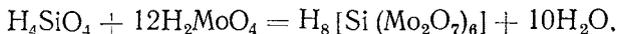
Вольфрам может быть весь удержан в растворе в виде устойчивого фосфорновольфрамового комплексного соединения  $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot H_2O$ , для чего навеску сплава растворяют в присутствии фосфорной кислоты [161—163].

### Колориметрические методы определения

Колориметрический метод определения содержания кремния<sup>1</sup> [135, 143—145, 164—177] основан на реакции ортокремневой кислоты  $H_4SiO_4$  с молибденовой или одновременно с молибденовой и ванадиевой кислотами. В результате этого получают следующие гетерополиокислоты. В первом случае образуется кремнемолибденовая гетерополиокислота  $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ , представляемая также формулами



и

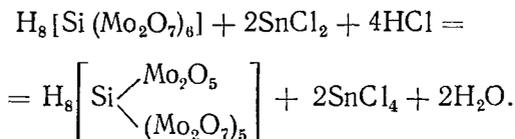


Эта кислота окрашивает раствор в желтый (желто-зеленый) цвет (так называемая  $\alpha$ -форма гетерополиокислоты [1, 8, 17, 18, 123]). Во втором случае образуется кремневанадиевомолибденовая гетерополиокислота, окрашивающая раствор тоже в желтый

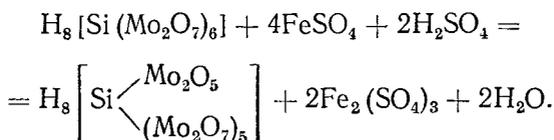
<sup>1</sup> См. также колориметрические методы определения фосфора.

цвет. Желтая кремнемолибденовая кислота образуется в относительно слабокислой среде ( $\sim 0,15 H$ ), но, образовавшись она устойчива и в растворах, концентрация кислоты в которых выше  $2H$ .

Обе гетерополиокислоты могут быть восстановлены в кислой среде действием на них как неорганическими, так и органическими восстановителями, например  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (*гидросульфит*),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (*метабисульфит*), комплексными щавелевокислыми солями двухвалентного железа или олова, гидроксиламином, гидрохиноном, гидразином, метолом, аскарбиновой кислотой, тиомочевинной, бензидином и др. (см. стр. 95, 96) до соединения, содержащего молибден в более низкой валентности и которое называют «молибденовой синью» ( $\beta$ -форма гетерополиокислоты). Это соединение окрашивает раствор в синий цвет. Кремнемолибденовый комплекс восстанавливается хлористым оловом в молибденовую синь в сернокислых растворах (концентрация  $2H$  и выше) по следующей реакции:



Восстановление солью сернокислого закисного железа протекает по реакции



Для колориметрического определения содержания кремния предложена также  $\gamma$ -форма кремнемолибденовой (молибдато-кремневой) гетерополиокислоты  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , образующейся при кипячении кислого раствора ( $\text{pH} = 0 \div 4$ ), содержащего  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы [178] (см. Примечания на стр. 127).

Для определения содержания кремния в виде синей формы необходимо, чтобы этому предшествовало завершение реакции образования желтой формы гетерополиокислоты при соответствующей кислотности раствора. Применение более сильных восстановителей при определении содержания кремния в виде синей формы гетерополиокислоты может привести к восстановлению молибдена не только из аниона гетерополиокислоты, но и из самого реактива — молибдата аммония, который применяют для образования этой кислоты и всегда вводят в анализируемый раствор в избытке. Избыток восстановителя сверх рекоменду-

мого соответствующим методом количества может вызвать образование низших окислов молибдена желтого цвета, которые в сочетании с молибденовой синью кремнемолибденовой гетерополикислоты придадут раствору зеленый цвет, что снижает чувствительность метода (см. стр. 95).

Желтая окраска обеих комплексных кислот (кремнемолибденовой и кремнемолибденованадиевой) обладает большей устойчивостью, однако является менее интенсивной и чувствительной, чем синяя; чувствительность метода определения содержания кремния по желтой окраске равна 0,025 мг в 50 мл раствора, а по синей — 0,005 мг в том же объеме.

**Примечание.** Образование синей формы кремнемолибденовой гетерополикислоты не сопровождается изменением (разрушением) структуры ее желтой формы, что было подтверждено спектром поглощения германомолибденовой гетерополикислоты, аналогичной по составу и строению кремнемолибденовой гетерополикислоте.

Важным условием получения воспроизводимых результатов определения содержания кремния колориметрическим методом как по желтой, так и по синей окраске гетерополикислоты, является необходимость соблюдения определенной (рекомендуемой соответствующим методом) кислотности (рН) раствора. В данном случае при определении содержания кремния это имеет особенно важное значение, поскольку скорость образования гетерополикислоты зависит от формы состояния самой кремневой кислоты в данном растворе. Так, ортокремневая кислота образует гетерополикислоту в течение 75 сек; димер образует гетерополикислоту в течение 10 мин, а более высококонденсированные формы — в течение часа. Скорость же конденсации кремневой кислоты наименьшая при рН = 3.

При колориметрическом определении содержания кремния необходимо также соблюдать количество и последовательность прибавления соответствующих реактивов, особенно тех, которые непосредственно относятся к получению гетерополикислоты, в том числе ее синей формы. Нарушение этого условия может вызвать изменение интенсивности и устойчивости окраски и ее характера, а следовательно, и плохую воспроизводимость результатов.

**Примечание.** Стрикленд [179], исследуя кремнемолибденовую гетерополикислоту (сокращенно кремне-12-молибденовую кислоту) установил наличие двух ее форм  $\alpha$  и  $\beta$ .  $\alpha$ -форма образуется при более слабой кислотности раствора и является стабильной формой.  $\beta$ -форма получается при высокой кислотности раствора и более менее быстро переходит в  $\alpha$ -форму; обе формы имеют одинаковую эмпирическую формулу.  $\alpha$ -форма кремне-12-молибденовой кислоты при ее восстановлении дает зелено-синюю окраску, в то время как  $\beta$ -форма дает темно-синюю окраску (коэффициент экстинкции у  $\beta$ -формы почти вдвое больше, чем  $\alpha$ -формы).

Автор исследования утверждает, что  $\beta$ -форма изменяется спонтанно и необратимо в  $\alpha$ -форму в течение нескольких часов.

Рингбом с соавторами [180] на основе исследования Стрикленда, разработал колориметрический метод определения содержания кремния в силика-

тах, цементе, стекле. По его данным, кислотность (рН) раствора в процессе получения кремне-12-молибденовой кислоты должна быть в пределах 3,0—3,7. Кипячение раствора при 100° С приводит к установлению равновесия между обменными формами кремне-12-молибденовой кислоты в течение 5—10 мин. В этом методе восстановление до молибденовской сини не применяется. Окраска раствора устойчива в течение около 2 дней.

Колориметрическому методу определения содержания кремния мешают фосфорная, вольфрамовая, мышьяковая и ванадиевая кислоты<sup>1</sup>.

Желтая окраска фосфорномолибденовой гетерополиоксидной кислоты, образующейся в аналогичных условиях, как и кремнемолибденовая кислота (см. стр. 94), может быть устранена прибавлением к раствору фтористого натрия или винной кислоты. Этого можно достигнуть также повышением кислотности раствора (2*N* и выше), при которой фосфорномолибденовая (а также мышьяковомолибденовая и ванадиевомолибденовая) синь не образуется<sup>2</sup>. Этими двумя способами может быть устранено мешающее влияние фосфора, мышьяка и ванадия при определении содержания кремния.

Измерение интенсивности окраски (светопоглощения, оптической плотности) раствора как в случае желтой, так и синей форм кремнемолибденовой гетерополиоксидной кислоты, может быть проведено непосредственно в анализируемом растворе или же в органическом растворителе, с помощью которого каждая из этих форм может быть предварительно извлечена (экстрагирована) из раствора. Такими органическими растворителями обычно являются эфир, изобутиловый и изоамиловый спирты и др.<sup>1</sup>.

Предложен также колориметрический метод определения кремния с применением ионообменной хроматографии [182].

Названные колориметрические методы рекомендуются для определения содержания кремния в углеродистых, легированных сталях и в чугунах.

Измерение интенсивности окраски можно проводить, пользуясь визуальным колориметром (типа Дюбоска модели КОЛ-1М) [1, 18], спектрофотометром (модели СФ-4, см. стр. 306) или фотоколориметром (моделей ФЭК-М, ФЭК-Н-57, см. стр. 315) [4, 10, 15, 17, 18, 30, 35, 76], применяя фиолетовый светофильтр (область пропускания 400—450 мкм) — для желтоокрашенного комплекса и красный светофильтр (область пропускания 650—700 мкм) — для синеокрашенного комплекса (молибденовой сини).

<sup>1</sup> Р. И. Алексеевым [181] впервые предложен метод раздельного колориметрического определения кремния, фосфора и мышьяка в виде гетерополиоксидной кислоты путем избирательного их извлечения соответствующими органическими растворителями.

<sup>2</sup> Восстановление ванадиевомолибденового комплекса (в сернистом растворе) протекает при рН ≈ 1,25, а восстановление мышьяковомолибденового и фосфорномолибденового комплексов — при рН ≈ 1,5.

Изменение интенсивности желтой и синей окраски соответствующих комплексных соединений в зависимости от содержания кремния подчиняется закону Бугера — Ламберта — Беера.

При определении кремния по желтой окраске можно пользоваться методом *колориметрической шкалы эталонов*, применяя в качестве стандартных растворов, имитирующих окраску желтого комплекса — раствор  $K_2Cr_2O_7$ , или пикриновую кислоту.

### Объемные методы определения

Объемные методы определения кремния еще не получили заметного применения при анализе материалов в черной металлургии. В некоторых лабораториях эти методы применяют для определения больших содержаний кремния, например в шлаках, в ферросилиции и др.

В числе этих методов должен быть отмечен фторидный метод, основанный на осаждении кремневой кислоты в виде кремнефтористого калия  $K_2SiF_6$ , который затем подвергается гидролизу [ $K_2SiF_6 + 4H_2O = 4HF + 2KF + Si(OH)_4$ ]. Выделившуюся в результате гидролиза фтористоводородную кислоту оттитровывают раствором едкого натра [183, (стр. 365)]. Имеются и другие объемные методы [184].

### Физические методы определения

Среди физических методов определения кремния следует указать на *термоэлектрический* метод, основанный на измерении у образца стали т. э. д. с., зависящей от разности температур горячего и холодного спая и процентного содержания в ней компонентов (кремния, углерода), а также от других факторов [68, 185—187].

При стандартных условиях проведения измерений величина т. э. д. с. будет пропорциональна содержанию определяемого компонента. Величина возникающей т. э. д. с. регистрируется гальванометром, показания шкалы которого могут быть выражены в процентном содержании кремния и представлены соответствующим графиком (калибровочной кривой).

Измерение т. э. д. с. производится на специальном приборе [68, 185—187]. Продолжительность выполнения определения — 3—4 мин; точность метода  $\pm 3\%$  (отн.).

Термоэлектрический метод рекомендуется в качестве экспрессного для определения содержания кремния в углеродистых сталях (по ходу плавки), в передельных чугунах и в некоторых ферросплавах.

К физическим методам относится также метод *определения содержания кремния по удельному весу* (объему); он получил применение при определении этого элемента в высококремнистых сплавах, например в ферросилиции, силикохроме и др. [6, 188].

Большое число методов определения содержания кремния в железных и других сплавах, а также в чистых металлах разработано и применяется в области спектрального анализа [7, 9, 15, 16, 22, 28].

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное изложение практического определения содержания кремния сернокислотным и колориметрическим методами. Оба метода имеют широкое применение в заводских лабораториях как при контроле процесса плавки, так и для маркировки металла [37].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Определение содержания кремния весовым сернокислотным методом

(Сущность метода см. на стр. 116—118, 120; общие указания см. в Приложениях, стр. 302); допустимые расхождения в результатах определения см. на стр. 140).

##### *Необходимые реактивы*

1. Аммоний роданистый, ч. д. а. (5%-ный раствор)
2. Желатина (5%-ный раствор, свежеприготовленный).
3. Кислота азотная плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.
4. Кислота серная плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.
5. Кислота соляная плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.
6. Кислота фтористоводородная, 40%-ная, ч. д. а. (в полиэтиленовом сосуде).
7. Кислота щавелевая, ч. д. а. (8%-ный раствор)
8. Кислотная смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3 \cdot 2 \text{ л } \text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$  приливают тонкой струей (при размешивании) к  $5,5 \text{ л}$  воды, после некоторого остывания в раствор приливают  $1,5 \text{ л } \text{HNO}_3$  плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$  и хорошо перемешивают.

#### *Определение кремния при содержании хрома до 8% в отсутствии ниобия, тантала, титана и циркония<sup>1</sup>*

(Определение кремния в присутствии названных элементов см. на стр. 134)

2—4 г средней пробы стали [1, 40] или 1—2 г средней пробы чугуна (см. Примечание) в виде мелкой стружки или порошка помещают в стакан широкой формы емкостью 300—400 мл и растворяют соответственно взятой навеске в 60—35 мл смеси серной и азотной кислот, тут же покрыв стакан часовым стеклом.

##### Примечания:

1. При содержании кремния в стали выше 0,5% до 1,5% навеску уменьшают до 3 г, а при содержании выше 1,5% до 3% — до 2 г. При содержании кремния выше 3% берут навеску 1 г

<sup>1</sup> Перед определением содержания кремния данным методом необходимо ознакомиться с теоретическим материалом, изложенным на стр. 116—118, 120

2 Вместо растворения навески в смеси кислот можно растворять ее сначала в 30—55 мл разбавленной (1 : 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (соответственно указанным навескам) и после окончания реакции растворения прибавить соответственно 10—6 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>. Такой способ растворения может оказаться более эффективным в отношении сплавов с повышенным содержанием Cr.

По прекращении бурной реакции растворения стакан ставят на песчаную баню, нагревают раствор до 80—90° С, затем снимают часовое стекло и ополаскивают его над стаканом водой из промывалки.

**Примечание.** Для этого следует приставить часовое стекло к краю стакана (изнутри), держа стекло в наклонном положении выпуклой стороной наружу (к себе), и промывать небольшой струей жидкости из промывалки; вода при этом будет стекать с часового стекла непосредственно по внутренней стенке стакана, не вызывая брызг.

Полученный раствор сначала выпаривают при умеренном нагревании до удаления  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$  (в стакане остается лишь небольшой объем густой жидкости, представляющей собой избыточную серную кислоту и растворенные в ней соли железа и других элементов). При выпаривании раствора следует внимательно наблюдать, чтобы не было выбросов жидкости из стакана вследствие толчков, которые могут происходить из-за неравномерного нагрева дна стакана и др. Затем, усиливая постепенно нагрев стакана, например, углубляя его в слой горячего песка или повышая температуру самой бани, достигают начала выделения белых паров  $\text{SO}_3$ .

**Примечание.** Этому предшествует некоторый промежуток времени, когда выделения паров не наблюдается вовсе, так как  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$  к этому времени уже испарились полностью (при 100—120° С), а нужная для появления паров  $\text{SO}_3$  температура (выше 170°) еще не достигнута.

Стакан с содержимым продолжают нагревать до появления густых паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение 2—3 мин для достижения наибольшего обезвоживания кремневой кислоты.

**Примечание.** При содержании в анализируемом образце хрома свыше 6—8%, алюминия свыше 0,3—0,5% и никеля свыше 3—4% нагревание раствора надо прекратить, как только начали выделяться пары  $\text{SO}_3$ . Длительное (свыше 2—3 мин) нагревание при выделении паров  $\text{SO}_3$  влечет за собой образование основных сернокислых солей указанных элементов, практически не растворяющихся в дальнейшем в воде; это затрудняет выполнение анализа и может снизить точность результатов (см. определение содержания кремния сернокислотным методом при содержании его в количестве свыше 8%, а также других компонентов, стр. 134).

Сняв стакан с песчаной бани и поставив его на лист асбеста (в вытяжном шкафу), дают ему достаточно хорошо остыть и затем осторожно приливают по стенкам стакана 10—20 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> (соответственно взятой навеске сплава) и слегка перемешивают содержимое стакана осторожным вращением его. Соляную кислоту прибавляют для лучшего растворения сернокислых солей трехвалентного хрома, железа и др.

Спустя 1—2 мин, приливают 60—120 мл (в зависимости от взятой навески образца) холодной воды, хорошо перемешивают раствор стеклянной палочкой с резиновым наконечником, покрывают стакан часовым стеклом и нагревают до слабого кипения, время от времени помешивая жидкость стеклянной палочкой, пока не растворятся все соли (раствор должен стать прозрачным, без наличия в нем взмученного мельчайшего кристаллического осадка сернокислых солей, образующих как бы «шелковистые» потоки при размешивании раствора стеклянной палочкой). Обычно для этого приходится кипятить раствор в течение 4—6 мин.

В нерастворимом остатке находится кремнекислота (графит). Сняв часовое стекло и ополоснув его над стаканом водой (см. Примечание на стр. 131), тут же отфильтровывают осадок кремневой кислоты (графита) на фильтр средней плотности диаметром 11 см, тщательно ополаскивают стенки стакана горячей (60—70° С) разбавленной (5 : 95) HCl, наблюдая, чтобы на них не оставался хлопьевидный осадок кремневой кислоты; в случае необходимости приставшие к стеклу частички осадка оттирают кусочками беззольного фильтра, пользуясь стеклянной палочкой с резиновым наконечником, и присоединяют их к осадку в воронке. Осадок и фильтр продолжают промывать горячей разбавленной HCl до прекращения реакции на железо. Для этого стекающую из воронки промывную жидкость периодически собирают на часовое стекло и проверяют раствором роданистого аммония. Под конец осадок промывают 3—4 раза одной горячей водой.

#### Примечания:

1. При выполнении контрольных (арбитражных) анализов фильтрат от осадка кремневой кислоты вторично выпаривают до выделения паров SO<sub>2</sub> и дальше поступают так же, как и при первом выделении осадка кремневой кислоты. После отфильтрования и промывания дополнительно выделенного осадка кремневой кислоты его присоединяют к основной части осадка и прокаливают их совместно (см. стр. 121).

2. Вместо вторичного выпаривания фильтрата, что требует значительного времени, для ускоренного анализа можно поступить следующим способом.

Выпарить фильтрат до объема около 20 мл, прилить к нему 20—30 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, нагреть до 50—60° С и, сильно размешивая анализируемый раствор, прилить по каплям 1—2 мл свежеприготовленный 5%-ный раствор желатин. Дают раствору стоять в течение 5 мин для лучшей коагуляции осадка кремневой кислоты, затем приливают 80% горячей (50—60° С) воды, перемешивают 1 мин, отфильтровывают дополнительный осадок кремневой кислоты и промывают его сначала разбавленной (5 : 95) HCl до отрицательной реакции на железо (см выше) и затем 2—3 раза горячей водой (см стр. 123).

Промытый осадок присоединяют к основной части осадка кремневой кислоты

Промытый осадок кремневой кислоты вместе с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый (платиновый) тигель,

осторожно высушивают над небольшим пламенем горелки (или в устье муфеля), затем озоляют фильтр и прокаливают при 1000—1050° С в муфельной печи (рис. 14) в течение 20—30 мин. При определении кремния в чугунах прокаливание ведут до полного выгорания графита (осадок SiO<sub>2</sub> должен стать белым, без серого оттенка).

Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и находят вес кремневой кислоты. Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\text{Si \%} = \frac{A \cdot 0,46747 \cdot 100}{H},$$

где  $A$  — вес осадка SiO<sub>2</sub>, г (см. ниже относительно установления действительного содержания кремния);

0,46747 — коэффициент для пересчета SiO<sub>2</sub> в Si;

$H$  — навеска анализируемого образца, г.

Если осадок SiO<sub>2</sub> окрашен или когда определение кремния проводят для маркировки металла, а также для арбитражных целей, то в этих случаях взвешенный осадок кремневой кислоты должен быть обработан в платиновом тигле фтористоводородной кислотой в присутствии серной или щавелевой кислот с целью установления действительного содержания SiO<sub>2</sub> во взвешенном (загрязненном примесями) осадке путем удаления ее в виде SiF<sub>4</sub> (см. стр. 124).

Для этого прокаленный и взвешенный осадок в платиновом тигле смачивают 3—4 каплями воды, прибавляют 2—3 капли разбавленной (1:1) серной кислоты и затем 2—4 мл HF в зависимости от количества осадка SiO<sub>2</sub>. Дав постоять тиглю с содержимым в течение 5—10 мин, осторожно выпаривают жидкость на песчаной бане до прекращения выделения SO<sub>3</sub> и затем прокаливают сухой остаток при 1000—1050° С до постоянного веса. Убыль в весе тигля с остатком (загрязнениями), вызванная проведенной обработкой загрязненного осадка SiO<sub>2</sub> фтористоводородной кислотой, по отношению к первоначальному весу тигля с осадком SiO<sub>2</sub> + загрязнения (т. е. до этой обработки) соответствует действительному содержанию SiO<sub>2</sub> в полученном первоначальном осадке. Этот вес и принимают во внимание при вычислении содержания кремния (см. выше формулу).

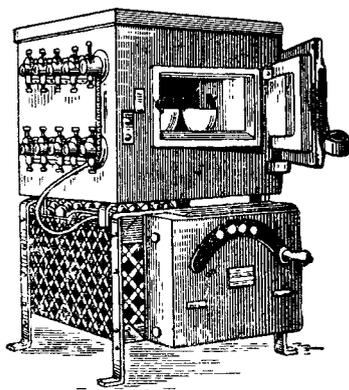


Рис. 14. Электрическая муфельная печь с силовыми нагревателями

*Определение кремния при содержании хрома свыше 8% в присутствии вольфрама, ниобия, тантала, титана и циркония (общие методические указания)*

В случае наличия в сплаве вольфрама, ниобия, тантала, титана и циркония навеску образца следует растворять не в смеси серной и азотной кислот, а сначала в разбавленной серной кислоте и лишь после полного прекращения процесса растворения прибавить к ней азотную кислоту (см. Примечание 2 на стр. 131). Этим предупреждается пассивизация азотной кислотой поверхности металлической стружки, которая приводит к значительному замедлению растворения навески.

Нагревание раствора при появлении паров  $\text{SO}_3$  должно быть кратковременным (1—2 мин); при содержании хрома выше 10—15% раствор следует выпаривать лишь до начала выделения  $\text{SO}_3$ . Этим предупреждается образование нерастворимых основных сернокислых солей хрома (никеля, алюминия), затрудняющих дальнейшее проведение анализа и снижающих точность результатов (см. Примечание на стр. 131).

Одновременно с кремневой кислотой в данном случае в осадке окажутся также большая часть вольфрамовой кислоты (желтого цвета), практически вся ниобиевая и танталовая кислоты, а также некоторая часть титана и циркония (все они бесцветны).

Вольфрамовая, ниобиевая и танталовая кислоты образуются в результате *кислотного гидролиза* в процессе растворения навески и последующего кипячения раствора, вследствие чего они выпадают в осадок (будучи нерастворимыми в кислотах) и частично находятся в коллоидном состоянии. При выпаривании раствора до начала выделения паров  $\text{SO}_3$  с целью обезвоживания кремневой кислоты происходит обезвоживание и названных кислот (например, танталовой кислоты:  $\text{H}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \rightarrow 3\text{Ta}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ ), вследствие чего они становятся еще менее растворимыми, перестают находиться в коллоидном состоянии (коагулируют) и затем отфильтровываются вместе с осадком кремневой кислоты (незначительная часть вольфрамовой кислоты при этом может остаться в растворе).

Как было отмечено, в осадке будет содержаться также часть Ti и Zr. При прокаливании осадка получают безводные окислы  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Прокаливание осадка в этом случае следует проводить в платиновом тигле при 1100—1150° С в электрической муфельной печи (рис. 14).

Следует учесть, что при указанной температуре будет улетучиваться часть  $\text{WO}_3$ , возгонка которой начинается при температуре выше 800° С. Однако это не отразится на результатах определения содержания кремния, поскольку улетучивание  $\text{WO}_3$  будет происходить еще до взвешивания прокаленного осадка  $\text{SiO}_2$  и других окислов.

После же обработки этого осадка фтористоводородной кислотой с целью удаления (отгонки)  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{SiF}_4$  (см. ниже) прокаливание остатка в тигле до постоянного веса необходимо проводить при  $750\text{--}775^\circ\text{C}$  (но не выше  $800^\circ\text{C}$ ) во избежание потери триоксида вольфрама, вошедшей в суммарный вес кремневой кислоты и загрязнявших ее окислов; в противном случае (при улетучивании части  $\text{WO}_3$  после обработки  $\text{HF}$ ) результаты анализа на кремний окажутся завышенными.

Если же в анализируемом сплаве вольфрам не содержится, т. е. нет его и в осадке кремневой кислоты, то остаток в тигле после отгонки  $\text{SiF}_4$  необходимо прокаливать при той же температуре, при которой был прокален осадок  $\text{SiO}_2$  до обработки его  $\text{HF}$ , т. е. при  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ . Обработка фтористоводородной кислотой прокаленного осадка  $\text{SiO}_2$ , загрязненного указанными примесями, как было отмечено ранее (см. стр. 124, 125), следует проводить в присутствии щавелевой кислоты, которая подобно серной кислоте, предупреждает улетучивание некоторых фторидов ( $\text{W}$ ,  $\text{Nb}$   $\text{Ta}$ ) и вместе с тем облегчает перевод содержащихся в тигле примесей в исходные окислы, в виде которых их взвешивали совместно с  $\text{SiO}_2$  (см. стр. 125).

Для этого к прокаленному в платиновом тигле осадку, содержащему указанные примеси, приливают 2 мл 8%-ного раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , затем приливают 2—4 мл  $\text{HF}$ , дают тиглю постоять 5—10 мин, выпаривают жидкость на бане досуха и прокаливают, постепенно повышая температуру, при  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ , если  $\text{WO}_3$  отсутствует (см. выше).

Повторное выпаривание фильтрата от осадка  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  с целью дополнительного выделения кремневой кислоты следует производить и в данном случае (см. Примечание 1, 2 на стр. 132). Использование для этой цели раствора желатины также возможно, при этом оставшаяся в растворе (фильтрате) в коллоидном состоянии вольфрамовая кислота ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) выпадет в осадок вместе с кремневой кислотой.

**Примечание** Если количество примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. оказывается значительным (больше 5—8 мг), то при выполнении арбитражных анализов прокаленный и взвешенный остаток (загрязнения) в платиновом тигле сплавляют с 1—1,5 г  $\text{KNaCO}_3$ ; плав выщелачивают разбавленной (1:4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают до паров  $\text{SO}_3$  для выделения возможно содержащегося в этом остатке незначительного количества кремневой кислоты, как было описано выше.

Отфильтрованный и промытый осадок кремневой кислоты прокаливают при  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ , взвешивают, обрабатывают  $\text{HF}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и после выпаривания и прокаливания остатка (температура прокаливания зависит от наличия или отсутствия в осадке  $\text{WO}_3$ , см. выше) его вновь взвешивают. Убыль в весе тигля с остатком после указанной обработки причисляют к общему весу кремневой кислоты.

Для вычисления содержания кремния пользуются формулой, приведенной на стр. 133. Допустимые расхождения в результатах определения кремния см. в табл. 7.

## Колориметрический метод определения содержания кремния

(Сущность метода см. на стр. 125; общие указания см. в Приложениях, стр. 302; допустимые расхождения результатов определения см. на стр. 140).

### Определение по желтой окраске фосфорномолибденовой гетерополикислоты

#### Необходимые приборы

В качестве приборов используют один из приведенных ниже:  
фотоколориметр дифференциальный (моделей ФЭК-М или ФЭК-Н-57, см. стр. 315);  
колориметр погружения визуальный (типа Дюбоска, модели КОЛ-1М);  
спектрофотометр (моделей СФ-4, см. стр. 306).

#### Необходимые реактивы<sup>1</sup>

1. Аммоний молибденовоокислый, ч. д. а., 5%-ный водный раствор (приготовление см. на стр. 111).
2. Перекись водорода (15%-ный раствор, свежеприготовленный).
3. Калий марганцевоокислый (0,6%-ный раствор).
4. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а. (3*N*-раствор HNO<sub>3</sub> готовят разбавлением 200 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup> водой до 1 л)
5. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а. (3*N*-раствор HCl готовят разбавлением 250 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> водой до 1 л).
6. Натрий фтористый — 2%-ный раствор (следует хранить в полиэтиленовом сосуде).
7. Стандартный образец (с. о.) стали (чугуна) с известным содержанием кремния.
8. Эфир серный (или спирт изобутиловый)<sup>2</sup>.

#### Выполнение определения<sup>3</sup>

0,2 г (0,1 г — при содержании кремния выше 0,9—1%) средней пробы сплава [1,40] растворяют в конической колбе емкостью 100—150 мл в 20 (15) мл 3*N*-HNO<sub>3</sub> при умеренном нагревании (80—85° С) на водяной бане. По прекращении растворения приливают 2 мл 15%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> так, чтобы она не попала на стенки колбы, и продолжают нагревать еще 3 мин.

Не охлаждая раствора, приливают к нему по каплям 0,6%-ный раствор KMnO<sub>4</sub> до устойчивой красно-фиолетовой окраски (около 0,2—0,5 мл) и нагревают около 25—35 сек. После этого восстанавливают избыток KMnO<sub>4</sub> и одновременно растворяют образовавшийся осадок MnO(OH)<sub>2</sub>, прибавляя к горячему раствору 2 мл 3*N*-раствора HCl; осадок MnO(OH)<sub>2</sub> должен при этом весь раствориться, если необходимо, раствор нагревают еще 10—15 сек. После того как анализируемый раствор станет совершенно прозрачным (наличие небольшого легко оседающего осадка карбидов дальнейшему выполнению анализа не ме-

<sup>1</sup> Для приготовления растворов реактивов следует применять воду двукратной дистилляции или деионизированную воду.

<sup>2</sup> См. сноски на стр. 97 и 114.

<sup>3</sup> Перед определением содержания кремния данным методом необходимо ознакомиться с материалом, изложенным на стр. 125—129.

шает), его охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают коническую колбу 2—3 раза водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе, разбавляют раствор еще водой до метки и тщательно перемешивают.

Примечание. Стали, не растворяющиеся в азотной кислоте, растворяют (0,2 г) в 10 мл  $\text{HNO}_3$  и 10 мл  $\text{HCl}$  при нагревании на водяной бане. После полного растворения навески (может остаться лишь незначительный осадок карбидов) раствор охлаждают, переливают в мерную колбу, разбавляют водой до метки, перемешивают и ведут анализ, как описано выше.

Берут пипеткой из мерной колбы 25 мл анализируемого раствора и переливают в небольшой сухой стакан емкостью 50—75 мл.

К раствору в стаканчике приливают 5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония, дают постоять в течение 5—6 мин, после чего тут же приливают 10 мл 2%-ного раствора  $\text{NaF}$ , хорошо перемешивают и в течение не более трех минут производят измерение на фотоколориметре (моделей ФЭК-М или ФЭК-Н-57, см. стр. 315) светопоглощение раствора в кювете шириной 20 или 50 мм (в зависимости от интенсивности окраски раствора), применяя синий светофильтр<sup>1</sup>.

В качестве «нулевого» (сравнительного) раствора применяют тот же раствор анализируемой стали из мерной колбы в количестве 25 мл, к которому приливают 5 мл воды (вместо 5 мл раствора молибденовокислого аммония) и 10 мл 2%-ного раствора  $\text{NaF}$  и затем хорошо перемешивают. «Нулевой» раствор наливают в такую же по размерам (толщине слоя) кювету, как и анализируемый раствор.

Процентное содержание кремния находят по калибровочной кривой, которую строят по растворам стандартных образцов (с. о.), приготовленных в тех же условиях, в каких определяют содержание кремния в анализируемом образце данным методом (см. стр. 317).

Химический состав с. о. должен быть близким к анализируемым сплавам (см. стр. 302, п. 4, б). Для построения калибровочной кривой достаточно применить 4 стандартных образца, крайние содержания кремния в которых находятся в пределах концентраций, определяемых в анализируемых образцах.

Следует пользоваться двумя калибровочными кривыми: одной для содержания кремния до 0,9—1%, другой — выше 0,9%. Описание техники измерения светопоглощения на фотоколориметре модели ФЭК-М см. на стр. 315 (допустимые отклонения результатов см. в табл. 7).

<sup>1</sup> См. сноску на стр. 97 об экстрагировании кремнемолибденовой гетерополикислоты органическими растворителями (эфиром и др.) с целью отделения от мешающих определению кремния элементов и повышения чувствительности метода; см. также колориметрическое определение содержания фосфора (стр. 94).

Измерение интенсивности окраски анализируемого раствора можно провести, пользуясь визуальным колориметром типа Дюбоска (модели КОЛ-1М)<sup>1</sup> с красным светофильтром.

Для приготовления эталонного раствора в случае применения визуального колориметра типа Дюбоска одновременно с навеской анализируемого образца берут такую же навеску стандартного образца, близкого по химическому составу (той же марки), и проводят ее через все стадии анализа в тех же условиях, начиная с растворения навески, кончая получением окрашенного комплексного соединения кремния и применяя те же количества реактивов, той же емкости мерную колбу и пипетку и др.

Процентное содержание кремния при визуальном измерении в колориметре модели КОЛ-1М вычисляют по формуле

$$\% \text{Si} = \frac{\text{Si}_{\% \text{c.o.}} \cdot h_{\text{эт}}}{h_{\text{ан}}},$$

где  $\text{Si}_{\% \text{c.o.}}$  — содержание кремния в стандартном образце, %;  
 $h_{\text{эт}}$  — высота (среднее значение) столба (слоя) эталонного (сравнительного) раствора по шкале колориметра;  
 $h_{\text{ан}}$  — высота (среднее значение) столба анализируемого раствора по шкале колориметра.

#### Определение по окраске фосфорномолибденовой сини

(Сущность метода см. на стр 125).

*Необходимые приборы* те же (см стр. 136).

*Необходимые реактивы* те же (см стр 136)

#### Дополнительные реактивы

1 Железоаммониевая сернокислая соль (соль Мора), ч. д. а, 6%-ный раствор 60 г соли растворяют при размешивании или умеренном нагревании в 500 мл воды, содержащей 20 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>; если остается нерастворившийся осадок, его отфильтровывают. Раствор переливают в склянку с притертой пробкой и разбавляют водой до 1 л. Раствор пригоден в течение 15 дней

2. Стандартный раствор кремнекислого натрия 0,4281 г мелкоизмельченной двуокиси кремния, ч. д. а, сплавляют в платиновом тигле с 2,5—3 г безводного углекислого натрия, ч. д. а. Полученный плав растворяют в воде, разбавляют водой в мерной колбе емкостью 1 л до метки и тщательно перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,0002 г кремния. В случае необходимости раствор может быть разбавлен до более низкой концентрации.

#### Выполнение определения

0,1 г средней пробы образца (стали, чугуна) в виде мелкой стружки [1,40] растворяют в конической колбе емкостью 100—150 мл с 20 мл разбавленной (1:4) азотной кислоты при умеренном нагревании на песчаной бане.

<sup>1</sup> Технику колориметрического измерения в визуальном колориметре типа Дюбоска см. в [1 (стр 50)]

По прекращении реакции растворения приливают 2 мл 15%-ного раствора перекиси водорода и продолжают нагревать раствор в течение 3—4 мин. Затем приливают 0,6%-ный раствор марганцевокислого калия до устойчивой розовой окраски, нагревают еще около минуты и разрушают избыток марганцевокислого калия, приливая небольшими количествами (по 3—4 капли) разбавленную (1:3) соляную кислоту (всего около 2 мл). Раствор сплава должен быть прозрачным (на дне колбы может остаться незначительный темный осадок графита и карбидов). Охладив раствор, переливают его в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают коническую колбу 2—3 раза водой, которую присоединяют к общему раствору в мерной колбе, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. В случае присутствия осадка графита и карбидов (см. выше) раствору дают отстояться; берут пипеткой аликвотную часть этого раствора, равную 5 мл, и переносят ее в другую мерную колбу емкостью 50 или 100 мл (в зависимости от содержания кремния), в которую заранее наливают 20 (в мерную колбу емкостью 50 мл) или 40 мл (в мерную колбу емкостью 100 мл) воды. К взятой аликвотной части раствора, содержащегося в мерной колбе, приливают 5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония, слегка перемешивают и по истечении 3 мин приливают 10 мл 2%-ного раствора фтористого натрия, перемешивают и снова выдерживают около трех минут. Раствор в колбе окрашивается при этом в желтый цвет образовавшейся кремнемолибденовой гетерополикислотой. Затем приливают 5 мл 6%-ного раствора соли Мора, перемешивают, разбавляют водой до метки и вновь перемешивают. Раствор приобретает синий цвет вследствие восстановления молибдена, входящего в состав гетерополикислоты (образование молибденовой сини)<sup>1</sup>.

При пользовании фотоколориметром (моделей ФЭК-М или ФЭК-57-Н) содержание кремния находят по калибровочной кривой, которую строят по растворам стандартных образцов стали, приготовленным в тех же условиях, как и анализируемый раствор (в отношении навески сплава, емкости мерных колб и пипеток, количества реактивов), или по стандартным растворам кремнекислого натрия (см. стр. 317).

При визуальном определении содержания кремния (в колориметре модели КОЛ-1М)<sup>2</sup> одновременно с навеской анализируемой пробы сплава берут такую же навеску той же марки стандартного образца для приготовления сравнительного (эталонного) раствора и проводят с ним все те же операции, как и с раствором анализируемого образца.

Для визуального измерения светопоглощения анализируемого и эталонного растворов их наливают в два цилиндрических

<sup>1</sup> См. сноску на стр. 97

<sup>2</sup> См. сноску на стр. 138

сосуда колориметра (модели КОЛ-1М) и проводят измерение, применяя красный светофильтр.

Содержание кремния вычисляют по формуле, приведенной на стр. 138.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для кремния

Удельный вес . . . . .	2,33
Температура плавления . . . . .	1415°C
Температура кипения . . . . .	2630°C

Атомный вес кремния и молекулярные веса его окислов и кислот<sup>1</sup>

Окислы	Молекулярный вес
SiO <sub>2</sub> . . . . .	60,0848
SiO <sub>3</sub> . . . . .	76,0842
SiO <sub>4</sub> . . . . .	92,0836
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	78,100

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

SiO <sub>2</sub> на Si . . . . .	0,46747
SiO <sub>2</sub> на SiO <sub>3</sub> . . . . .	1,2999
SiO <sub>2</sub> на H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	1,2663
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> на SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,78972
Si на SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,1392

Таблица 7

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания кремния весовым и фотоколориметрическим методами (см. стр. 52)

При содержании кремния, %		Допустимые расхождения (отклонения) % (абс)	
от	до	для весового метода (маркировочный анализ)	для фотоколориметрического метода
—	0,01	—	±0,0010
0,010	0,050	±0,0025	±0,0020
0,050	0,10	±0,0050	±0,0030
0,10	0,50	±0,010	±0,010
0,50	2,00	±0,030	±0,035
2,00	5,00	±0,050	±0,070
Выше 5,0	—	±0,075	±0,10

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51. См. новую шкалу атомных весов элементов в табл. 3 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

**МАРГАНЕЦ**

Дж. Г. Ган в 1774 г. первый получил металлический марганец из пиролюзита.

**1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ**

Марганец наряду с хромом, ванадием, молибденом, никелем и другими «специальными» элементами (вольфрамом, ниобием, танталом, цирконием, титаном и некоторыми другими) относится к легирующим элементам. Марганец содержится практически во всех железных и других (на основе хрома, никеля, кобальта и др.) сплавах, а также в ряде технически чистых металлов. Марганец понижает содержание серы в железных сплавах. Это объясняется, с одной стороны, большим сродством марганца к сере, чем у железа, и, с другой стороны, меньшей растворимостью сернистого марганца  $MnS$  в жидком железе (чугуне, стали) по сравнению с растворимостью сернистого железа  $FeS$ , что способствует переходу части серы в виде  $MnS$  в шлак.

Наряду с этим часть сернистого марганца, остающегося в металле, связывая серу и обладая высокой температурой плавления, ослабляет ее вредное влияние, которое она проявляла бы, находясь в форме легкоплавкой эвтектики  $FeS - Fe$ , располагающейся по границам первичных кристаллов и нарушающей этим сплошность металла (см. определение серы, стр. 62).

Обычно содержание марганца в сталях составляет 0,3—0,8%. В сталях отдельных марок (конструкционных, нержавеющей, кислотоупорных и др.) содержание марганца превышает 2—3% и доходит до 8—12%, а в известной стали Гатфильда 15%.

В чугунах марганец содержится обычно в пределах 0,5—4,0%. В зеркальном чугуне в зависимости от марки марганца бывает 10—25%, а в силикошпигеле 18—24%. Содержание  $Mn$  составляет в ферромарганце 75—90%, а в силикомарганце 65—70% [27 (стр. 286), 190]. Содержание марганца в сталях некоторых марок приведено в табл. 2 Приложений.

## 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА

Марганец в железных и других сплавах может содержаться в различных формах (*фазовых состояниях*):

- в твердом растворе в железе;
- в форме сернистого марганца  $MnS$ ;
- в форме карбидов марганца  $Mn_3C$ ,  $Mn_3C_4$ ;
- в форме силицида марганца  $MnSi$ ,  $Mn_2Si$  и др.;
- в форме нитридов марганца  $Mn_5N_2$ ,  $Mn_3N_2$ ;
- в форме силиката марганца  $MnSiO_3$ ,  $Mn_2SiO_4$ .

На практике перечисленные формы марганца определяют обычно совместно, т. е. находят *общее его содержание*.

Марганец, как известно, обладает переменной валентностью: в водном растворе он образует ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{IV}$ ,  $MnO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$  \*. Из их числа важное значение для определения содержания марганца имеют ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{IV}$  и  $MnO_4^-$ . Следует отметить, что у марганца имеется ряд общих свойств с хромом и с ванадием (см. стр. 171 и 197). У каждого из этих элементов имеется по несколько валентных состояний (т. е. они обладают переменной валентностью), высшие из которых представляют собой кислоты, являющиеся к тому же достаточно сильными окислителями. Перевод низших валентных состояний в высшие всех трех элементов может быть проведен одними и теми же окислителями (персульфатом аммония, висмутатом натрия). То же относится и к восстановлению этих высших валентностей (кислот) в соответствующие для каждого элемента более низкие валентности одним и тем же восстановителем (например, раствором соли закиси железа). Таким образом, все три элемента могут быть определены объемным оксидиметрическим методом; при этом в соответствующих условиях каждый из них может мешать определению другого, но могут быть созданы и такие условия, при которых в одном и том же растворе могут быть определены два (см. стр. 212) или все три элемента [191]. Из этого вытекает, что марганец, хром и ванадий представляют собой как бы «*аналитическую плеяду элементов*», отдельные объемные (оксидиметрические) методы определения которых взаимно связаны. В некотором отношении к ним может быть причислен и молибден (см. стр. 219).

Наиболее характерными для определения содержания марганца являются объемные окислительно-восстановительные методы. Весовые и колориметрические методы, особенно первые, применяют значительно реже.

---

\* О. Лутц в 1946 г. получил соединение пятиявалентного марганца — соль [370].

## Объемные окислительно-восстановительные методы

Объемные методы определения содержания марганца основаны на окислении двухвалентного марганца  $Mn^{2+}$ , образующегося в результате растворения навески сплавов в соответствующей кислоте, или в их смеси: 1) в *трехвалентный* марганец (стр. 143) или 2) в *четырёхвалентный* марганец — гидрат двуокиси  $MnO(OH)_2$  (иначе —  $MnO_2 \cdot H_2O$ ) (стр. 144) или же 3) в *семивалентный* марганец (марганцевую кислоту)  $HMnO_4$  (стр. 146). Гидрат двуокиси марганца — темно-бурый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и в основаниях; растворяется он в  $HCl$  с выделением хлора:



*Окисление двухвалентного марганца  $Mn^{2+}$  в трехвалентный  $Mn^{3+}$*

Этот процесс проводится раствором марганцевоокислого калия путем титрования (см. стр. 164) в нейтральном растворе пирофосфата натрия  $Na_4P_2O_7$  [192—197] по реакции



Образующийся трехвалентный марганец остается в растворе в виде комплексного соединения с пирофосфатом  $Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}$ . Этот метод применим для определения как малых (около 0,1%) , так и больших содержаний (до 90—95%) марганца.

Большинство элементов не мешает определению содержания марганца даже при значительном их содержании, в том числе  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $U^{VI}$ . Не мешают также хлориды, нитраты, сульфаты и хлорнокислые соли. Несколько мешает ванадий при содержании его свыше  $\frac{1}{5}$  от содержания марганца. В этом случае марганец должен быть предварительно отделен в виде  $MnO(OH)_2$  окислением  $Mn^{2+}$  персульфатом аммония в слабнокислой среде (см. ниже п. 1) или хлорноватокислым калием в азотнокислой среде (см. ниже п. 2), или же предварительным отделением  $Mn$  ( $Ni$ ,  $Co$ ) суспензией окиси цинка с последующим выделением его в виде  $MnO(OH)_2$  окислением персульфатом (см. Примечание на стр. 144). Полученный при каждом способе отделения осадок  $MnO(OH)_2$  отфильтровывают, промывают 3—4 раза холодной водой, растворяют в горячей разбавленной (1:2)  $HCl$ , приливают к раствору 3—5 мл  $HNO_3$  (1:1), выпаривают до объема в 5—8 мл, приливают полученный раствор к раствору пирофосфата натрия ( $\sim 12$  г  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  в 100 мл  $H_2O$ ), нейтрализуют (по лакмусовой бумажке) и титруют раствором  $KMnO_4$ . Титрование проводят потенциометрическим (некомпенсационным) методом с биметаллической системой электродов (платина — вольфрам), или с каломелевым и платиновым электродами (см. стр. 164) [1 (стр. 42)].

Следует иметь в виду, что соответственно с приведенным выше уравнением реакции окисления марганца граммэквивалентный вес марганцевокислого калия составляет

$$\frac{\text{KMnO}_4}{4} = \frac{158,04}{4} = 39,51 \text{ г.}$$

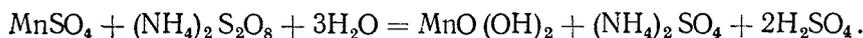
Отсюда 1 л 0,1 *N* раствора содержит  $\frac{158,04}{4} \cdot 0,10 = 3,9510 \text{ г}$   $\text{KMnO}_4$ .

1 мл 0,01 *N* раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,005493 г *Mn*.

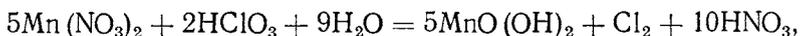
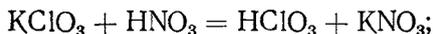
*Окисление двухвалентного марганца  $\text{Mn}^{2+}$   
в четырехвалентный  $\text{MnO}(\text{OH})_2$*

Этот процесс проводится несколькими способами:

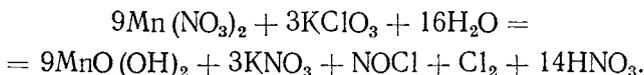
1. Надсернической аммонией (персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $E_0 \frac{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e}{2\text{SO}_4^-} = +2,05 \text{ в}$ ) в слабокислой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), близкой к нейтральной среде при нагревании (метод Кнорре):



2. Хлорноватокислым калием (хлоратом)  $\text{KClO}_3$  в азотнокислой среде при нагревании (метод Гампе):



или

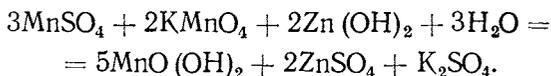


Преимуществом окисления марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  в кислой среде персульфатом аммония или хлорноватокислым калием является то, что при этом достигается отделение марганца практически от всех сопутствующих элементов, что в ряде случаев необходимо проводить, поскольку некоторые из них (*Cr*, *V*, *Co*, *Ni*) могли бы мешать дальнейшему его определению, в том числе объемными методами.

*Примечание.* Отделение марганца от большинства других элементов (*Fe*, *Cr*, *V*, *Mo*, *W*, *Ti*, *Al*, *Nb*, *Ta*, *Zr*, *Cu*, *Be*, *As*, *Sn*, *U*, *P*) может быть достигнуто путем осаждения этих элементов водной суспензией окиси цинка  $\text{ZnO}$ . Вместе с марганцем в растворе остаются *Ni* и *Co*. Если содержание *V*, *Mo*, *Cu*, *Si* в анализируемом сплаве высокое, то некоторое количество этих элементов может остаться в растворе с *Mn*, *Ni*, *Co*. После отделения осадка в полученном фильтрате, не подкисляя его, марганец может быть выделен персульфатом аммония при нагревании. Для удержания в растворе кобальта (предупреждения образования и соосаждения гидрата окиси кобальта

вместе с двуокисью марганца) одновременно с персульфатом приоавлиют некоторое количество (1—1,5 г) хлористого аммония. Последний предупреждает также окисление некоторой части марганца в марганцевую кислоту, что может происходить в присутствии соли кобальта (см. стр. 144).

3. Марганцевокислым калием  $\text{KMnO}_4$  путем титрования  $E_0 \frac{\text{MnO}_4^- + 3e + 4\text{H}^+}{\text{MnO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}} = +0,57 \text{ в}$  в присутствии слабого основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ :



В этом случае  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  окажется в осадке вместе с гидратами железа, хрома, алюминия и других элементов, которые образуются в результате прибавления к раствору суспензии  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  перед титрованием (метод Фольгарда-Вольфа, см. выше Примечание), [I, (стр. 116), 197 (стр. 32)].

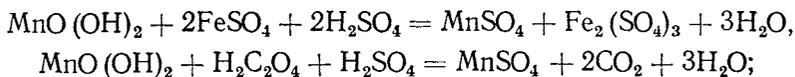
4. Перекисью водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_0 \frac{\text{H}_2\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+}{2\text{H}_2\text{O}} = +1,77 \text{ в}$ ) в аммиачном растворе или в растворе едкой щелочи:  $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{MnO}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

В этом случае в осадок также выпадают гидраты большинства других элементов. При окислении марганца в растворе едкой щелочи ряд элементов, в том числе амфотерные — Cr (в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), Al, Zn и др. остаются в растворе. Таким образом, этот способ окисления марганца может быть использован только в тех случаях, когда было проведено предварительное отделение его от ряда мешающих элементов (см. Примечание, на стр. 144), после чего и производят выделение марганца в осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  для последующего объемного (например, в случае присутствия Co) или весового его определения.

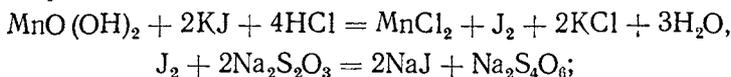
Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  до четырехвалентного  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  персульфатом, хлорноватокислым калием, перманганатом калия и перекисью водорода (см. выше пп. 1—4) может иметь следующие цели:

а) оно связано непосредственно с избранным объемным методом определения содержания марганца и на нем основан сам процесс титрования (см. выше п. 3);

б) полученный в результате окисления двухвалентного марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  отфильтровывают и растворяют в растворе восстановителя (сернохлорной соли закиси железа, щавелевой кислоты), избыток которого оттитровывают далее раствором марганцевокислого калия, на основании чего и вычисляют содержание марганца:



в) осадок двуокиси марганца  $MnO(OH)_2$  может служить для йодометрического определения содержания марганца, основанного на реакциях:



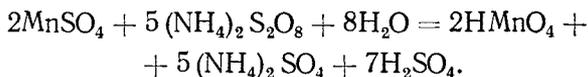
г) выделенный осадок  $MnO(OH)_2$  может быть использован для весового определения Mn (см. стр. 151).

*Окисление двухвалентного марганца  $Mn^{2+}$   
в семивалентный  $HMnO_4$*

Этот процесс проводится различными окислителями.

Окисление персульфатом аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  ( $E_0 \frac{S_2O_8^{2-} + 2e}{2SO_4^{2-}} = +2,05 \text{ в}$ ) в кислой ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,

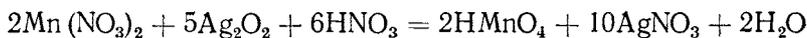
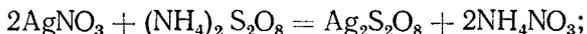
$H_3PO_4$ ) среде (см. стр. 154). Этот процесс протекает при нагревании в присутствии катализатора, лучшим из которых является соль серебра  $AgNO_3$ . В качестве катализаторов были применены также соли Hg, Co, Cu [198]. Имеются литературные указания по окислению марганца персульфатом с минимальным количеством катализатора  $AgNO_3$  и без применения катализатора [199]. Окисление протекает по реакции



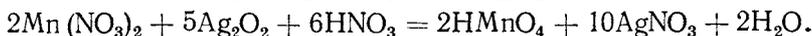
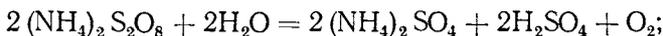
При этом раствор окрашивается в характерный фиолетово-красный цвет. Одновременно с марганцем персульфатом аммония окисляются также  $Cr^{3+}$  в  $H_2Cr_2O_7$  и  $VO^{2+}$  в  $HVO_3$ . Определению марганца персульфатным методом мешают хром при содержании выше 1,5—2% и кобальт, вызывающие в растворе окраску, на фоне которой становится трудно установить конец титрования. Роль ионов серебра заключается в передаче кислорода от окислителя  $S_2O_8^{2-}$  к восстановителю  $Mn^{2+}$ , образующейся

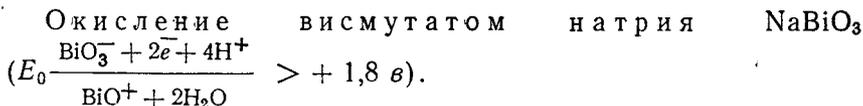
перекисью серебра  $Ag_2O_2$  ( $E_0 \frac{Ag_2^{2+} + e^-}{Ag^+} = +1,98 \text{ в}$ ),

что может быть представлено следующим процессом:

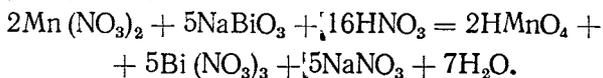


или

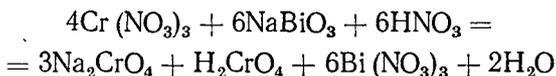




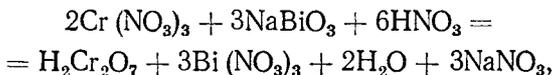
Процесс протекает без применения катализатора при комнатной температуре по реакции



Одновременно с марганцем окисляются также  $\text{Cr}^{3+}$  в хромовую кислоту  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (на холоду медленно, при нагревании быстро):



или



а также ванадий ( $\text{VO}^{2+}$ ) в ванадиевую кислоту  $\text{HVO}_3$ .

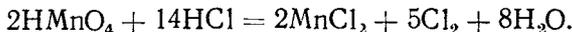
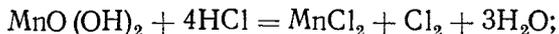
Кобальт  $\text{Co}^{2+}$  также окисляется висмутатом в азотнокислом растворе, но это происходит только в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Висмутатный метод обладает высокой точностью и дает возможность определять большие содержания марганца, в том числе в ферромарганце и марганцевых рудах (см. стр. 159).

Окисление йоднокислым калием (периодатом калия  $\text{KJO}_4$  в кислой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) среде:



Этот способ окисления (наряду с приведенными персульфатным и висмутатным) находит применение при колориметрическом методе определения марганца (см. ниже).

При окислении  $\text{Mn}$  до четырех- или семивалентного марганца в кислой среде в растворе не должно быть соляной кислоты и ее солей, поскольку  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  и тем более  $\text{MnO}_4$  восстанавливаются  $\text{Cl}^-$ -ионами, и марганец вновь переходит в раствор ( $\text{Mn}^{2+}$ ):



Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  до четырехвалентного в щелочной среде (см. стр. 145, п. 4) может проводиться и в присутствии хлористых солей.

#### *Восстановление марганцевой кислоты*

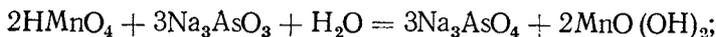
Определение марганца, основанное на окислении  $\text{Mn}^{2+}$  до семивалентного  $\text{MnO}_4^-$ , сопровождается последующим восстановлением путем титрования марганцевой кислоты в кислой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) среде вновь до двухвалентного. Восстановление протекает при комнатной температуре ( $18-20^\circ\text{C}$ ) и осуществляется различными соединениями.

Восстановление мышьяковистой кислотой в виде ее соли  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  ( $E_0 \frac{\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 4\text{H}^+}{\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}} = +0,56 \text{ в}$ ):



Некоторая часть ионов  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается мышьяковистой кислотой до четырех- и трехвалентного марганца:



Из этого следует что восстановление марганцевой кислоты мышьяковистой кислотой в присутствии фтористоводородной ( $\text{HF}$ ), метафосфорной ( $\text{HPO}_3$ ) или ортофосфорной ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) кислот протекает не строго стехиометрически. Если ионы  $\text{Ag}^+$  перед титрованием осадить хлористым натрием в виде  $\text{AgCl}$ , то восстановление  $\text{HMnO}_4$  протекает в большей степени до трехвалентного марганца.

Среднюю валентность восстановленного этим путем марганца можно принять равной 3,5.

Наличие фосфорной (лучше метафосфорной) кислоты в процессе окисления  $\text{Mn}^{2+}$  до семивалентного персульфатом аммония является необходимым, поскольку  $\text{H}_3\text{PO}_4$  стабилизирует образующуюся марганцевую кислоту, не давая ей при нагревании раствора восстанавливаться (особенно в присутствии ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ) до четырехвалентного марганца.

Таким образом, благодаря фосфорной кислоте создается возможность определять этим методом относительно большие содержания марганца и получать воспроизводимые результаты. Титрование следует проводить в хорошо охлажденном растворе и быстро.

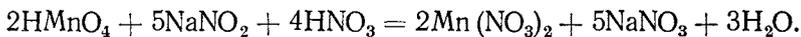
Во избежание получения неточных результатов, которые могли бы возникнуть из-за нестехиометрического течения реакции восстановления  $\text{HMnO}_4$  до  $\text{Mn}^{2+}$  мышьяковистой кислотой (см. выше), титр раствора соли этой кислоты на марганец ( $T_{\text{Mn}}$ ) необходимо устанавливать строго в тех же условиях, в каких выполняется само определение содержания марганца данным методом в анализируемых образцах (см. ниже об определении содержания марганца персульфатно-арсенитным методом, стр. 154); для этой цели применяют стандартные образцы с близким к анализируемому образцу содержанием марганца и других компонентов. (см. *общие указания* на стр. 302, п. 4 б Приложений).

Примечание. Для восстановления марганцевой кислоты вместо арсенита натрия можно применять раствор тиосульфата (серноватистокислого)

$$\text{натрия } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad (E_0 \frac{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-}{2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = +0,17 \text{ в}).$$

Тиосульфат натрия также не восстанавливает марганцевую кислоту полностью до  $\text{Mn}^{2+}$ , он восстанавливает  $\text{MnO}_4^-$  только до средней валентности  $\sim 3,3$ . Поэтому титр и этого раствора на марганец необходимо устанавливать по стандартному образцу (см. стр. 154, Необходимые реактивы).

Восстановление (путем титрования) раствором смеси  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$  (арсенито-нитритная смесь). В данном случае марганцевая кислота полностью (стехиометрически) восстанавливается указанной смесью до  $\text{Mn}^{2+}$ , так как нитрит предохраняет образование промежуточных валентностей марганца, но сам процесс восстановления протекает медленнее и поэтому в этом случае и титрование также ведется медленнее, особенно под конец:



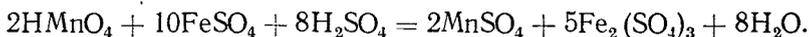
Ионы  $\text{Ag}^+$  должны быть перед титрованием удалены из раствора (связаны) прибавлением к нему раствора  $\text{NaCl}$ .

Следует отметить, что арсенит ускоряет реакцию взаимодействия нитрита с марганцевой кислотой, которая в отсутствие арсенита протекала бы еще медленнее. Таким образом, оба компонента смеси  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  оказывают на процесс восстановления (титрования) положительное влияние.

Однако и в этом случае титр раствора арсенито-нитрита натрия рекомендуется устанавливать в условиях практического выполнения определения марганца, т. е. по соответствующему с. о.

Восстановление раствором соли Мора (феррометрический метод). Этот процесс проводится путем титрования раствором закисного сернокислого железа-аммония (соли Мора)

$$E_0 \frac{\text{Fe}^{3+} + e^-}{\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в):}$$



При этом способе восстановления  $\text{HMnO}_4$  соответствующие кислоты, образуемые хромом и ванадием ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HVO}_3$ , см. выше), также будут восстанавливаться раствором соли Мора и, таким образом, эти элементы будут мешать определению марганца. Мешает также кобальт ( $\text{Co}^{2+}$ ) розовой окраской, вызываемой его ионами. Поэтому марганец должен быть предварительно отделен от них одним из приведенных выше способов в виде  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  или окисью цинка, с последующим осаждением из нейтрального раствора персульфатом аммония (см. стр. 144); хром может быть отделен (удален) из раствора сплава в виде  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (см. стр. 122, 180).

Было уже отмечено, что растворы приведенных восстановителей  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  являются титрующими и сам процесс восстановления  $\text{HMnO}_4$  проводится путем титрования при температуре 18—20° до полного исчезновения розовой окраски раствора. Однако после наступления этого момента раствор может оказаться не бесцветным, а окрашенным в желтый цвет, если титрование проводилось на фоне присутствующей в растворе хромовой кислоты, что может быть в случае окисления марганца персульфатом в кислой среде в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  (см. стр. 146) или висмутатом натрия (см. стр. 147), либо в зеленый цвет при содержании в растворе ионов никеля и др.

Само титрование тем или иным восстановителем (с учетом влияния других элементов) может быть проведено обычным (*визуальным* — «классическим») методом, а также *потенциометрическим* (в том числе некомпенсационным способом — с биметаллической системой электродов) и *амперометрическими* методами [1, стр. (42—50, 314), 200—202].

На основе применяемого окислителя и восстановителя объемные методы определения содержания марганца называют:

а) при окислении  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  — перманганатно-пиррофосфатный метод (см. стр. 143 и 164);

б) при окислении  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  с последующим восстановлением до  $\text{Mn}^{2+}$ : персульфатно-ферросульфатный метод (см. п. 1 стр. 144 и стр. 145, п. б);

хлоратно-ферросульфатный метод (см. п. 2, стр. 144 и стр. 145, п. б);

персульфатно-оксалатный метод (см. п. 1, стр. 144 и стр. 145, п. б);

хлоратно-оксалатный метод Гампе (см. п. 2, стр. 144 и стр. 145);

перманганатный (*Фольгарда-Вольфа*) метод (см. п. 3, стр. 145);

в) при окислении  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{HMnO}_4$  с последующим восстановлением до  $\text{Mn}^{2+}$ :

персульфатно-(серебряный)-арсенитный метод (см. стр. 146, 148 и 149);

персульфатно-(серебряный)-арсенито-нитритный метод (см. стр. 146 и 154);

персульфатно-(серебряный)-ферросульфатный метод (см. стр. 146 и 149);

висмутатный метод (восстановители те же, см. стр. 147 и 159).

### *Комплексо(но)метрические методы*

Наряду с описанными окислительно-восстановительными методами определения содержания марганца следует указать также на объемные комплексометрические методы, ос-  
150

нованные на применении некоторых органических реактивов, так называемых «*комплексонов*», например, двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенно ЭДТА, иначе называемой «трилон Б»), образующих с определяемым элементом, в данном случае с марганцем, прочные *внутрикомплексные* («*клетшевидные*») соединения («*хелатокомплексы*»). Одновременно с такими органическими реактивами применяют и другие органические реактивы, образующие с определяемым элементом менее прочные комплексные соединения, играющие роль индикаторов (так называемые «*металлиндикаторы*»). Это сочетание создает соответствующие аналитические условия, дающие возможность провести объемное определение содержания марганца и других элементов, в том числе в присутствии элементов, мешающих при других методах [20 (стр. 123, 176, 306), 1 (стр. 25)].

Наибольшее практическое применение в заводских и других лабораториях получил *персульфатно (серебряный)-арсенитный метод* как более быстрый и достаточно точный; *арсенитно-нитритный* и *висмутатный* методы применяют для контрольных определений содержания марганца.

Необходимо иметь в виду, что одновременно с окислением персульфатом аммония или висмутатом натрия марганца в марганцевую кислоту происходит окисление  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно в ванадиевую  $\text{HVO}_3$  ( $E_0 \frac{\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+}{\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = +1,00$  в)

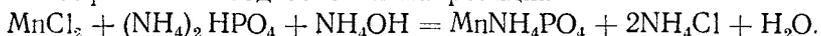
и в хромовую  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $E_0 \frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+}{2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} = +1,36$  в)

кислоты, которые в соответствующих условиях могут мешать дальнейшему определению марганца. Поэтому титрование марганцевой кислоты растворами соответствующих восстановителей (см. выше) должно проводиться лишь до момента полного исчезновения розовой окраски раствора (раствор в конце титрования может оказаться желтого цвета вследствие наличия в нем хромовой кислоты или зеленого цвета из-за присутствия ионов никеля, см. стр. 150). В этих случаях желательно применять потенциометрические методы [1 (стр. 42—50, 314), 200—202].

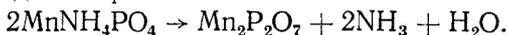
## Весовые методы

### Фосфатный метод

Фосфатный метод основан на реакции



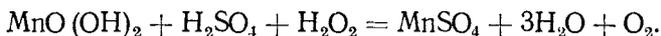
Осадок фосфорнокислого марганца — аммония после прокаливании при  $\sim 1050^\circ\text{C}$  переходит в пирофосфат марганца  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , в виде которого и взвешивается:



Фактор для пересчета  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в Mn равен 0,38714.

Ввиду того что ряд элементов (Fe, Al, Zn и др.) также образует в тех же условиях, как и Mn, нерастворимые фосфаты, необходимо проводить предварительное отделение марганца от сопутствующих элементов. Для этой цели применяют осаждение марганца в виде  $MnO(OH)_2$  путем окисления его ( $Mn^{2+}$ ) в слабощелочной среде персульфатом аммония (см. стр. 144). Промытый осадок  $MnO(OH)_2$  растворяют затем в разбавленной HCl или в разбавленной  $H_2SO_4 + KNO_3$ , в разбавленной  $H_2SO_4 + H_2O_2$  или разбавленной (1 : 5)  $HNO_3 + H_2O_2$ .

Например:



К полученному раствору приливают избыток  $NH_4OH$  и осаждают фосфат марганца (см. выше).

### *Определение в виде $Mn_3O_4$*

Марганец можно определять также весовым путем в виде  $Mn_3O_4$ , для чего осадок  $MnO(OH)_2$ , полученный в результате окисления  $Mn^{2+}$  персульфатом аммония (см. стр. 144), прокалывают при  $800-900^\circ C$  и взвешивают. Фактор для пересчета  $Mn_3O_4$  на Mn равен 0,72030. Этот метод не является достаточно точным из-за непостоянства состава указанного окисла марганца и частичной адсорбции осадком  $MnO(OH)_2$  других элементов (Fe, Co и др.).

### *Определение в виде других соединений*

Весовое определение содержания марганца может быть проведено и путем осаждения его в виде сульфида MnS, карбоната  $MnCO_3$  и оксихинолината  $Mn \cdot (C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$  с последующим прокаливанием этих осадков и взвешиванием в виде  $Mn_3O_4$ , а также в виде комплексного соединения пиридинроданида марганца  $[Mn(C_5H_5N)_4](CNS)_2$  с молекулярным весом 487,52, в виде которого и взвешивают осадок после высушивания его в эксикаторе (фактор пересчета на марганец 0,11269) [203]. Имеются и другие варианты весовых методов определения марганца.

Весовые методы определения содержания марганца занимают много времени и могут применяться (например, в виде пиррофосфата) лишь при контрольных (арбитражных) анализах.

### **Колориметрические методы**

Колориметрические методы определения содержания марганца [4, 8, 10, 11, 15, 17, 18, 23, 25, 30, 34—36, 76, 129, 212] основаны на его окислении до  $NMnO_4$  в кислой среде персульфатом аммо-

ния в присутствии  $\text{Ag}^+$ , висмутатом натрия, йоднокислым калием  $\text{KJO}_4$  и др. (Уравнения соответствующих реакций см. стр. 146, 147). Образующаяся марганцевая кислота окрашивает раствор в характерный фиолетово-красный цвет, интенсивность которого пропорциональна содержанию марганца.

Чувствительность метода 0,008 мг марганца в 50 мл раствора.

Имеются и другие колориметрические методы определения содержания марганца. Например, О-толуидин  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  в присутствии хлора образует с трехвалентным марганцем соединение желтого цвета (двухвалентный марганец не вызывает такой окраски). Сине-зеленую окраску раствора вызывает соединение шестивалентного марганца  $\text{MnO}_4^{2-}$  с солянокислым бензидином  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ; эта реакция [204] (Файгля) очень чувствительна, но сама окраска раствора не стойкая (по истечении двух минут ослабевает).

Измерение интенсивности окраски раствора (светопоглощение) можно проводить на *фотоколориметре* модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315), на *спектрофотометре* модели СФ-4 (см. стр. 306) на *фотометре* модели Ф-М или визуально в *колориметре погружения* модели КОЛ-1 [1, 4, 8, 10, 11, 15, 17, 18, 23, 30, 34, 35, 76, 129, 205—207, 311].

Колориметрические методы определения Мп наиболее применимы для небольших (ниже 0,05%) его содержаний; вместе с тем их применяют и для определения более высоких содержаний (в менее ответственных случаях) вследствие быстроты выполнения анализа.

При определении содержания марганца в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд методов спектрального анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

Из числа различных методов ниже описывается определение содержания марганца тремя объемными методами:

- 1) персульфатно (-серебряным)-арсенитным (стр. 154),
- 2) висмутатным (см. стр. 159),
- 3) перманганатно-пирофосфатным, путем потенциометрического титрования (см. стр. 164) и
- 4) фотоколориметрическим персульфатно-серебряным (см. стр. 166).

Персульфатно (-серебряный)-арсенитный метод имеет широкое применение для контроля металлургического производства в качестве ускоренного и маркировочного метода. При этом методе в случае содержания в анализируемом образце Сг больше 2% необходимо предварительно отделить его от Мп, поскольку желтая окраска хромовой кислоты, образующейся одновременно с марганцевой кислотой, будет сильно затруднять наблюдение конца титрования марганцевой кислоты.

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Определение содержания марганца персульфатно (-серебряным)-арсенитным методом

(Сущность метода см. на стр. 146, и 148, общие указания см. на стр. 302 Приложений).

#### Определение при содержании хрома менее 2%

##### Необходимые реактивы

1. Аммоний надсерноокислый (персульфат), ч. д. а., 20%-ный раствор готовят в количестве 2—3-дневной потребности.

2. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

3. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

4. Кислота фосфорная плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

5. Смесь кислот. К 500 мл воды приливают тонкой струей при размешивании 125 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>; после некоторого охлаждения приливают 275 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и 100 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> и затем размешивают. В смесь кислот можно ввести раствор AgNO<sub>3</sub> (см. ниже п. 7) с целью избежать операции добавления этого раствора к раствору сплава в дальнейшем ходе определения марганца. Этим достигается некоторая экономия времени особенно при массовых определениях. Для этого к смеси кислот указанного состава приливают раствор 1 г AgNO<sub>3</sub> в 25—30 мл воды и хорошо перемешивают; 25 мл этой смеси (среднее количество ее, применяемое, для растворения навески) будет содержать ~0,025 г азотно-кислого серебра.

6. Мышьяковистоокислый натрий (арсенит натрия) — титрованный раствор (яд!). 1,7 г мышьяковистого ангидрида As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ч. д. а. растворяют в стакане емкостью 250—300 мл в 100 мл горячего 5%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Содержимое стакана продолжают нагревать при помешивании до полного растворения As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После этого приливают 50—100 мл воды, если нужно, отфильтровывают раствор и переливают его в склянку емкостью 7—8 л. Далее разбавляют раствор водой до 5 л, за-

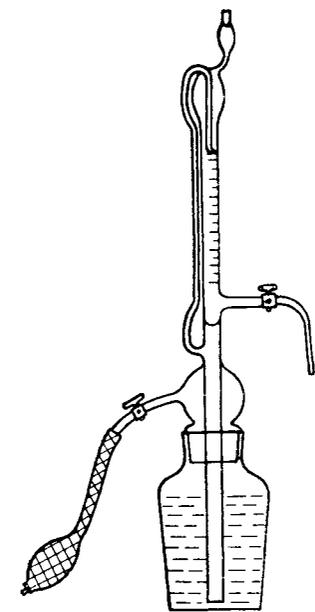


Рис. 15. Бюретка с нижним наполнением раствора

крывают склянку стеклянной пробкой и хорошо перемешивают. Стеклоную пробку заменяют резиновой пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставляют сифонную трубку с краном для наполнения этим раствором бюретки, в другое отверстие — хлоркальциевую трубку со стеклянной ватой. На конец этой трубки надевают резиновую грушу (рис. 15). Титр раствора Na<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на марганец  $T_{Mn}$  устанавливают по стандартному образцу (с. о.) с содержанием марганца и других элементов, близким к содержанию их в анализируемых образцах (см. Общие указания на стр. 302 Приложений). Уста-

<sup>1</sup> См. Правила по технике безопасности (стр. 318) и [125, 120, 371].

новку титра проводят по трем навескам с. о. в тех же условиях, как и само определение содержания марганца в анализируемом образце (см. ниже Выполненные определения на стр. 157).

Числовое значение титра вычисляют по формуле

$$T_{\text{Mn}} = \frac{M_{\text{п}}\%(\text{с.о.}) \cdot H}{V_0 \cdot 100},$$

где  $M_{\text{п}}\%(\text{с.о.})$  — содержание марганца в стандартном образце, %;

$H$  — навеска стандартного образца, г;

$V_0$  — число *мл* раствора мышьяковистокислого натрия, пошедшее на титрование марганцевой кислоты.

**Примечание.** При определении содержания марганца в чугунах и углеродистых сталях вместо раствора мышьяковистокислого натрия можно пользоваться титрованным раствором тиосульфата натрия. Для этого 0,65 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной воды. Прибавление к этому раствору 0,2 г  $\text{NaNO}_2$  приводит к стехиометрическому восстановлению  $\text{HMnO}_4$  до  $\text{Mn}^{2+}$  (см. стр. 149 и 163). Титр этого раствора на марганец ( $T_{\text{Mn}}$ ) устанавливается так же, как и раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  и раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{NaNO}_2$  (см. стр. 159) по стандартному образцу. Под конец восстановления марганцевой кислоты титрование следует вести медленно, прибавляя раствор смеси тиосульфата-нитрита по каплям и хорошо перемешивая титруемый раствор [208].

7. Серебро азотнокислое ч. д. а. 0,5%-ный раствор, подкисленный несколькими каплями  $\text{HNO}_3$  (хранится в склянке темного стекла, см. выше п. 5).

### *Выполнение определения*

(Общие указания см. на стр. 302 Приложений.)

*При содержании хрома не выше 2% и кобальта не выше 0,1% (см. стр. 157) 0,2—0,3 г. (в зависимости от содержания марганца) средней пробы [1, 40] стали (чугуна) в виде мелкой стружки помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 20—25 мл смеси кислот. Растворение навески с момента приливания кислоты до удаления окислов азота (см. ниже) должно проводиться в вытяжном шкафу.*

Вначале растворение ведут без нагревания (при комнатной температуре), держа колбу покрытой часовым стеклом. По прекращении бурной реакции (спустя 2—3 мин) колбу ставят на песчаную баню и нагревают до слабого кипения жидкости для растворения всей навески и удаления бурых окислов азота.

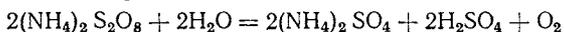
В полученном растворе может оказаться темный осадок графита (при анализе чугуна), который при взбалтывании колбы должен легко взмучиваться (всплывать). Более крупные и тяжелые (быстроосаждающиеся) частички следует осторожно размять сплюснутым концом стеклянной палочки, поставив колбу на край вытяжного шкафа с тем, чтобы в них не остались нерастворенными включения металла.

**Примечание.** При наличии более значительного осадка графита, который может помешать наблюдению окраски при титровании марганцевой кислоты, полученный раствор разбавляют 25 мл воды, отфильтровывают осадок, промывают его 3—4 раза горячим 3%-ным (по объему) раствором  $\text{HNO}_3$  и отбрасывают. В этом случае последующее разбавление раствора (фильтрата) производят 25 мл воды вместо 60—70 мл (см. ниже).

Полученный раствор разбавляют 60—70 мл горячей воды, приливают к нему 5 мл 0,5%-ного раствора  $\text{AgNO}_3$  (см. п. 5

стр. 154) и 10—15 мл 25%-ного раствора персульфата (надсерноокислого) аммония. Далее раствор быстро нагревают на электроплитке или на горелке до кипения и кипятят 1,5—2 мин (но не больше, во избежание возможного частичного разложения  $\text{HMnO}_4$ ).

Примечание. Ввиду того что в процессе нагревания раствора на поверхности жидкости у стенок колбы еще до ее закипания происходит обильное выделение мелких пузырьков кислорода из-за разложения надсерноокислого аммония по реакции



за начало кипения следует принимать момент образования более крупных пузырьков по всему объему раствора.

Раствор должен стать фиолетово-красного (но не чисто красного) цвета и быть прозрачным, без помутнения (вследствие возможного выпадения бурого осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  в результате частичного разложения  $\text{HMnO}_4$ ). Появление белой мути указывает на выпадение осадка  $\text{AgCl}$ , что дальнейшему выполнению анализа не мешает (в этих же условиях следует устанавливать и титр раствора арсенита натрия на марганец см. стр. 154).

Колбу снимают с плиты, дают постоять в течение 2—3 мин на столе — для окончания процесса окисления марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{HMnO}_4$ , а затем, покрыв горлышко колбы стаканом, тут же охлаждают раствор в струе проточной воды под краном до 15—20° С.

Подготовленный таким путем раствор сплава титруют раствором мышьяковистоокислого (арсенита) натрия сначала более быстро до момента полного исчезновения фиолетово-красной окраски, переходящей ближе к концу титрования в розовую, а затем несколько медленнее до исчезновения розовой окраски, что указывает на конец титрования (восстановления  $\text{HMnO}_4$ ). Раствор в колбе при этом не становится бесцветным; он может остаться окрашенным в зеленый, а чаще в желтый и близкие им цвета вследствие наличия в нем солей никеля, хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др. *Это необходимо иметь в виду во избежание перетитрования раствора.* Ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  практически полностью обесцвечиваются, образуя с фосфорной кислотой комплексное соединение  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ .

Конец титрования может быть установлен также объективным методом с помощью фотоэлектрической индикации (фотоэлектрического титрования) [209] или потенциометрическим методом<sup>1</sup>.

Примечания.

1. В процессе титрования раствор в колбе следует хорошо взбалтывать; само титрование должно проводиться в быстром темпе, так как восстановленный марганец  $\text{Mn}^{2+}$  может вновь частично окислиться в  $\text{HMnO}_4$  присутствующим в растворе надсерноокислым аммонием, неполностью разложившимся в

<sup>1</sup> См сноску на стр. 157

процессе его кипячения, при участии ионов  $\text{Ag}^+$ . Это привело бы к неправильным, повышенным результатам. Процесс обратного окисления  $\text{Mn}^{2+}$  ускоряется при недостаточном охлаждении анализируемого раствора перед титрованием.

2. В случае сомнения в правильности проведенного титрования оттитрованный раствор можно вновь нагреть до  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ , прилить к нему  $8\text{--}10$  мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  нагреть до кипения, умеренно прокипятить около  $1$  мин, дать постоять без нагревания  $2\text{--}3$  мин, затем охладить в струе воды под краном и вновь протитровать, как описано выше<sup>1</sup>.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{Mn} = \frac{V \cdot T_{\text{Mn}} \cdot 100}{H},$$

где  $V$  — число мл раствора мышьяковистокислого натрия, прошедшее на титрование (восстановление) марганцевой кислоты;

$T_{\text{Mn}}$  — титр раствора мышьяковистокислого натрия на марганец, г;

$H$  — навеска образца, г.

Допустимые расхождения результатов при определении марганца данным методом приведены в табл. 8.

### Определение при содержании хрома более 2% (стр. 170)

Об отделении марганца от хрома и других элементов окисью цинка, а также от кобальта при содержании его больше  $0,1\%$  см. на стр. 144.

#### Необходимые реактивы

Дополнительно к реактивам, перечисленным на стр. 154, здесь требуется и ряд других реактивов:

1) натрий углекислый безводный, ч. д. а. (25%-ный раствор);

2) окись цинка.  $20\text{--}25$  г мелкоизмельченной и прокаленной окиси цинка, ч. д. а., не содержащей марганца и хлористых солей, хорошо растирают в фарфоровой ступке с  $50\text{--}60$  мл горячей ( $40\text{--}50^\circ\text{C}$ ) воды до пастообразного состояния. Далее ее переносят в стакан емкостью  $200\text{--}250$  мл и добавляют еще  $50\text{--}60$  мл воды. Перед употреблением смесь хорошо размешивают стеклянной палочкой для придания ей однородной консистенции;

3) смесь кислот. К  $50$  мл воды приливают тонкой струей при размешивании  $150$  мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,84$  г/см<sup>3</sup> и после охлаждения приливают  $200$  мл  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,4$  г/см<sup>3</sup>.

#### Выполнение определения

$1,5$  г средней пробы стали [1,40] растворяют в конической колбе емкостью  $250$  мл в  $30\text{--}35$  мл разбавленной (1:4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при умеренном нагревании на песчаной бане.

По прекращении реакции к раствору приливают небольшими количествами (по  $0,3\text{--}0,5$  мл)  $5\text{--}6$  мл  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,4$  г/см<sup>3</sup> для разложения карбидов хрома и др., нагревают его

<sup>1</sup> Оттитрованные растворы следует собирать для последующего извлечения из них серебра.

до кипения и кипятят 3—5 мин для удаления бурых окислов азота.

Примечание. Навеску сплава можно растворять также в 30—35 мл смеси серной и азотной кислот (см. выше п. 3).

Полученный раствор переливают через воронку в мерную колбу емкостью 250 мл, ополаскивают колбу, где проводилось растворение навески, 2—3 раза горячей водой, которую присоединяют к раствору в мерной колбе.

Раствор сплава несколько охлаждают и приливают к нему 25%-ный раствор углекислого натрия до выпадения незначительного осадка гидратов железа и др., который затем растворяют прибавлением нескольких капель  $H_2SO_4$  (1 : 4).

К подготовленному таким путем раствору, нагретому до 65—75° С, приливают небольшими количествами (по 3—4 мл) хорошо взмученную в воде  $ZnO$ , тщательно взбалтывая каждый раз содержимое колбы, до наступления полной коагуляции (свертывания) осадка гидратов окиси железа и др. Осадок обычно темно-желтого цвета должен в этот момент хорошо осесть, а раствор над ним стать прозрачным; это происходит, когда на дне колбы окажется небольшой избыток  $ZnO$ . В растворе остается весь марганец (никель и кобальт), а в выпавшем осадке — железо, хром, вольфрам, алюминий и другие элементы (см. Примечание на стр. 144).

Содержимое колбы нагревают 3—5 мин при 75—80° С. При этом на дне колбы должен сохраниться незначительный белый осадок  $ZnO$ . Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Дав отстояться осадку гидратов и других соединений, берут пипеткой над осадком, стараясь не взмучивать его, аликвотную часть раствора, равную 50 мл, что соответствует 0,3 г навески пробы и переливают его в коническую колбу емкостью 300 мл. К раствору приливают 15—20 мл смеси кислот (см. п. 5, стр. 154) и в дальнейшем, начиная с окисления марганца раствором персульфата аммония в присутствии раствора  $AgNO_3$  и кончая титрованием его раствором мышьяковистокислого натрия и вычислением содержания марганца, поступают так, как описано на стр. 155—157.

#### Примечания.

1. При содержании марганца менее 0,5% для титрования следует брать эквивалентную часть раствора в 100 мл, что соответствует навеске 0,6 г.

2. Отделение марганца от хрома, ванадия, вольфрама и большинства других элементов может быть достигнуто окислением марганца до  $MnO(OH)_2$  в слабокислом ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) растворе надсерноокислым аммонием без применения катализатора —  $AgNO_3$  (см. стр. 144, п. 1). Полученный осадок  $MnO(OH)_2$  после тщательного промывания разбавленной (1 : 10)  $HNO_3$  растворяют непосредственно на фильтре в 10—15 мл разбавленной (1 : 10)  $H_2SO_4$  или (1 : 5)  $HNO_3$ , содержащих небольшое количество (1—1,5 мл) 3%-ной  $H_2O_2$ . К полученному раствору марганца приливают 3—5 мл  $H_3PO_4$  плот-

ностью  $1,7 \text{ г/см}^3$ , нагревают его 5—7 мин для разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , затем окисляют  $\text{Mn}^{2+}$  персульфатом аммония в присутствии  $\text{Ag}^+$ , как описано на стр. 155, 156, и вычисляют содержание  $\text{Mn}$  по формуле, приведенной на стр. 157.

### Определение содержания марганца висмутатно-арсенито-нитритным и висмутатно-феррометрическим методами

(Сущность методов см. на стр. 147 и 149).

#### Необходимые реактивы

1. Арсенит-нитрит натрия (раствор). 6,5 г мышьяковистого ангидрида  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ч. д. а., помещают в стакан емкостью 600—800 мл, содержащий 125 мл горячего 16%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , и растворяют при умеренном нагревании и перемешивании. После растворения всего мышьяковистого ангидрида к раствору приливают 500 мл холодной воды, после чего нейтрализуют его по лакмусу разбавленной (1:2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и прибавляют избыток ее 2—3 мл. Избыток кислоты нейтрализуют затем (тоже по лакмусу) двууглекислым натрием (сухим или 20%-ным раствором). К полученному раствору приливают раствор 4,25 г азотистокислого натрия  $\text{NaNO}_2$  в 25 мл воды, хорошо размешивают, переливают в склянку емкостью 7—8 л, ополаскивают стакан несколько раз водой, присоединяя ее к общему раствору. Содержание склянки разбавляют водой до общего объема 5 л, закрывают склянку стеклянной (или резиновой) пробкой и тщательно перемешивают раствор. Заменяют пробку другой (резиновой) пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставляют сифонную трубку со стеклянным крапом для наполнения бюретки этим раствором или отросток автоматически наполняющейся бюретки (см. рис 15). В другое отверстие вставляют хлоркальциевую трубку со стеклянной ватой; на наружный конец хлоркальциевой трубки надевают резиновую грушу.

Титр раствора арсенита-нитрита натрия устанавливают по стандартному образцу и вычисляют его значение, как указано на стр. 155, соблюдая при этом все условия, изложенные ниже в разделе «Выполнение определения» (см. стр. 161, а также «Общие указания» на стр. 302 Приложений).

2. Висмутат натрия  $\text{NaBiO}_3$ , ч. д. а.

3. Перекись водорода 30%-ная, ч. д. а.

4. Железо (заakisное) — аммониевая серножелезная соль (соль Мора) — титрованный раствор. 11 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л разбавленной (5:95)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (обычно готовят несколько литров этого раствора). Раствор переливают в склянку, хорошо перемешивают, затем закрывают склянку резиновой пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставляют сифонную трубку с крапом (для наполнения бюретки этим раствором) или отросток автоматически наполняющейся бюретки (см. рис. 15). В другое отверстие вставляют хлоркальциевую трубку со стеклянной ватой; на наружный конец хлоркальциевой трубки надевают резиновую грушу.

5. Калий марганцевоокислый, ч. д. а. (титрованный раствор). 0,8630 г  $\text{KMnO}_4$ , ч. д. а., растворяют в стакане емкостью 200 мл в 50 мл воды при размешивании, дают немного отстояться и осторожно сливают полученный раствор в склянку емкостью 1,5 л, оставляя в стакане около 10 мл раствора. Наливают в стакан еще 50 мл воды, размешивают, дают отстояться и, если на дне стакана не окажется нерастворившихся кристалликов  $\text{KMnO}_4$ , сливают весь раствор в ту же склянку и ополаскивают стакан 25 мл воды. Если же кристаллы перманганата калия еще остаются, то вновь приливают 25 мл воды и повторяют операцию, после чего стакан ополаскивают 25 мл воды, затем приливают в склянку воды в количестве всего до 1 л и тщательно перемешивают. Дав отстояться раствору в темном прохладном месте в течение 8—10 дней, осторожно сливают его, не взвучивая, через воронку, содержащую слой прокаленного асбеста, в другую склянку из темного стекла такой же емкости.

Вместо фильтрования раствора  $KMnO_4$  его можно перелить в другую склянку при помощи сифонной стеклянной трубки, вставленной в отверстие резиновой пробки, конец которой не должен доходить на 1,5—2 см до дна склянки, откуда будет сливаться раствор; этим путем, так же как и фильтрованием через асбест, достигается отделение осевшего на дно склянки осадка  $MnO(OH)_2$ , образующегося в результате окисления марганцевокислым калием различных органических и других примесей, содержащихся в воде.

Обычно готовят несколько литров (5 и больше) раствора  $KMnO_4$ .

Склянка, в которую перелит раствор  $KMnO_4$ , должна быть тут же закрыта резиновой пробкой, в одно отверстие которой вставляют сифонную трубку с краном (для наполнения этим раствором бюретки) или отросток автоматически наполняющейся бюретки (см. рис. 15); в другое отверстие пробки вставляют хлоркальциевую трубку, содержащую стеклянную вату; на конец хлоркальциевой трубки надевают резиновую грушу.

Титр раствора  $KMnO_4$  на  $Mn$  ( $T_{Mn}$ ) устанавливают по стандартному образцу чугуна (стали) того же состава (марки), что и анализируемый сплав с соблюдением всех условий, при которых проводят определение содержания марганца в анализируемой пробе (см. ниже раздел «Выполнение определения» стр. 161 и 163).

Установку титра проводят не менее чем по трем навескам с. о. и находят среднее значение (при условии, что отдельные результаты между собой близко совпадают).

Титр проверяют не реже одного раза в две-три недели.

Вычисление титра проводят по формуле

$$T_{Mn} = \frac{Mn\%_{(с.о.)} \cdot H}{[(V_0 \cdot K) - V'_0] \cdot 100},$$

где  $Mn\%_{(с.о.)}$  — содержание марганца в стандартном образце, %;

$H$  — навеска стандартного образца, г;

$V_0$  — число мл раствора закисного сернокислого железа—аммония, прилитое для восстановления марганцевой кислоты, включая избыток;

$V'_0$  — число мл раствора марганцевокислого калия, пошедшее на титрование избытка раствора закисного сернокислого железа—аммония;

$K$  — коэффициент соотношения эквивалентных объемов растворов марганцевокислого калия и закисного сернокислого железа—аммония, реагирующих между собой при взаимном (непосредственном) их титровании. Соотношение между растворами  $KMnO_4$  и соли закисного сернокислого железа—аммония (коэффициент  $K$ ) устанавливают следующим образом.

В коническую колбу емкостью 200—250 мл наливают из бюретки 10 или 20 мл раствора закисного сернокислого железа—аммония, приливают 10 мл разбавленной (1 : 4)  $H_2SO_4$ , 25 мл свежепрокипяченной и охлажденной воды и титруют раствором  $KMnO_4$  до момента появления устойчивой слабозимовой окраски.

Коэффициент отношения  $K$  находят по формуле:

$$K = \frac{V_{KMnO_4}}{V_{соли Мора}},$$

где  $V_{KMnO_4}$  — число мл раствора  $KMnO_4$ , пошедшее на титрование раствора закисного сернокислого железа—аммония (соли Мора);

$V_{соли Мора}$  — число мл раствора закисного сернокислого железа—аммония (соли Мора), взятое для титрования (10 или 20 мл см. выше).

Соотношение устанавливают не менее 8 раз и находят среднее значение при условии близко совпадающих результатов.

**Примечание.** Коэффициент  $K$  следует устанавливать в тех же условиях, в которых проводят определение марганца висмутатно-феррометрическим методом (см. стр. 161—164).

Для этого в коническую колбу емкостью 250—300 мл наливают 30 мл разбавленной (1 : 1)  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>, прибавляют 0,5—0,6 г висмутата натрия и взбалтывают в течение 2—3 мин. Затем отфильтровывают остаток висмутата натрия на слой смеси асбеста и стеклянной ваты (см. Необходимые реактивы, п. 12), помещенной в коническую воронку, и промывают 3—4 раза холодным 3%-ным (по объему) раствором  $\text{HNO}_3$ . Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу емкостью 300 мл. К полученному фильтрату приливают из бюретки 10 или 20 мл раствора закисного сернокислого железа—аммония и дальше поступают так, как описано выше.

6. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

7. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

8. Натрий азотистокислый (нитрит), ч. д. а.

9. Натрий едкий, ч. д. а.

10. Натрий двууглекислый, ч. д. а.

11. Натрий хлористый, ч. д. а.

12. Стеклянно-асбестовая смесь для фильтрации.

Равные части (по 5—10 г) хорошо прокаленного в муфельной печи при 900—1000° С в течение 2—3 ч волокнистого асбеста и нарезанной (длиной ~3—5 мм) стеклянной ваты помещают в коническую колбу емкостью 300 мл, наливают в нее 150—175 мл горячей воды и сильно взбалтывают до получения однородной смеси. Во избежание возможного частичного восстановления марганцевой кислоты в процессе фильтрации раствора анализируемого сплава через свежеприготовленную стеклянно-асбестовую смесь (см. раздел «Выполнение определения», стр. 162) рекомендуется предварительно профильтровать через нее 25—30 мл холодной разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, содержащей 0,5—1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  (см. выше, п. 5) и хорошо взболтанной заранее перед фильтрованием с 0,3—0,4 г висмутата натрия; после этого фильтрующую смесь промывают 8—10 раз разбавленной (2 : 98) азотной кислотой для полного удаления из нее  $\text{KMnO}_4$ .

Один и тот же слой фильтра, помещаемого в цилиндрическую воронку, может служить до тех пор, пока фильтрация через него анализируемых растворов не станет затруднительным вследствие закупорки его висмутатом натрия. Фильтрация через свежий слой смеси происходит быстро и не требует отсасывания раствора (фильтрация под вакуумом). Фильтрация через бумажные фильтры или бумажную массу, а также обычную вату недопустимо вследствие возможного частичного восстановления марганцевой кислоты клетчаткой фильтра.

### *Выполнение определения*

0,2—0,3 г средней пробы стружек чугуна или стали [1,40] помещают в коническую колбу емкостью 200 мл и растворяют сначала при обычной температуре, а затем при нагревании на песчаной бане в разбавленной (1 : 1)  $\text{HNO}_3$  в количестве 15—20 мл. В процессе растворения горлышко колбы следует накрыть часовым стеклом.

После растворения навески и удаления окислов азота раствор несколько охлаждают; если в растворе содержатся частички графита (при определении марганца в серых чугунах), то

приливают 20 мл воды и отфильтровывают графит, промывая колбу и фильтр горячей водой, собирая фильтрат и промывную жидкость в другую коническую колбу емкостью 200 мл.

К раствору (фильтрату) прибавляют около 0,3—0,5 г висмутата натрия, нагревают до кипения и кипятят до полного растворения висмутата.

В процессе нагревания и последующего кипячения раствора раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет вследствие окисления марганца в марганцевую кислоту, которая затем частично или полностью разлагается с образованием бурого осадка  $MnO(OH)_2$ . Нагревание раствора сплава с висмутатом натрия в данном случае имеет целью окислить присутствующие в этом растворе органические соединения, которые могут образоваться в процессе разложения (окисления) карбидов азотной кислотой и по другим причинам (см. стр. 18, 53). Выпавший осадок  $MnO(OH)_2$  растворяют прибавлением к горячему раствору по каплям раствора (3%) перекиси водорода или же раствора серноокислого закисного железа. После этого раствор сплава продолжают кипятить несколько минут для разложения перекиси водорода и удаления бурых окислов азота.

Охлажденный до комнатной температуры раствор разбавляют водой в 30—40 мл, прибавляют 0,5—0,6 г висмутата натрия и встряхивают содержимое колбы в течение 3—4 мин, в результате чего весь марганец вновь окисляется в марганцевую кислоту и раствор приобретает фиолетово-красный цвет (при этом окисляются также хром и ванадий, см. стр. 147).

Полученный раствор отфильтровывают от остатка висмутата натрия декантацией через слой смеси прокаленного асбеста и стеклянной ваты, помещенной в цилиндрическую воронку (см. рис. 12), собирая фильтрат в коническую колбу емкостью 250 мл. При этом необходимо следить, чтобы фильтрат стекал совершенно прозрачным и в него не проникали частички висмутата натрия; об этом можно судить также по нижней части фильтрующего слоя, который должен оставаться белым. Колбу промывают 5—6 раз разбавленной (3% объемн.)  $HNO_3$ , сливая ее в воронку с фильтрующим слоем (также декантацией) и присоединяют к общему фильтрату.

Содержащийся в растворе (фильтрате) марганец  $NMnO_4$  может быть определен путем титрования растворами ранее указанных восстановителей  $Na_3AsO_3$  (см. стр. 148 и 154) и  $Na_2S_2O_3$  (см. стр. 149) или же раствором арсенито-нитритной смеси  $Na_3AsO_3 + NaNO_2$  (см. стр. 149, 163), а также раствором соли закисного серноокислого железа-аммония (соль Мора, см. Феррометрический метод на стр. 149 и стр. 163). В последнем случае анализируемый сплав не должен содержать хрома и кобальта или же марганец должен быть предварительно отделен от них (см. стр. 144, п. 1, 2 и 149).

## Восстановление (титрование) $\text{HMnO}_4$ раствором арсенито-нитритной смеси<sup>1</sup>

В этом случае к полученному холодному раствору анализируемого сплава (см. выше), содержащему  $\text{HMnO}_4$ , приливают перед титрованием 3—4 мл 0,7%-ного холодного раствора  $\text{NaCl}$ , 10 мл разбавленной (1:2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и взбалтывают содержимое колбы в течение 10—25 сек.

**Примечание.** Раствор  $\text{NaCl}$  прибавляют с целью связать ионы серебра в виде  $\text{AgCl}$ , так как в их присутствии восстановление  $\text{HMnO}_4$  смесью арсенита-нитрита натрия не протекает стехиометрически (см. стр. 148 и 149).

Подготовленный описанным способом раствор сплава тут же титруют раствором смеси арсенита-нитрита натрия до полного исчезновения розовой окраски раствора. Первые порции раствора арсенита-нитрита натрия приливают из бюретки достаточно быстро (около 5—6 мл в минуту) до момента перехода окраски раствора сплава в слабо-розовую; после этого дальнейшее титрование ведут более медленно, приливая каждые 5—7 сек по 1—2 капли раствора смеси и взбалтывая содержимое колбы, до полного исчезновения розовой окраски (если в сплаве содержится хром, то раствор после исчезновения розовой окраски остается желтого цвета, см. стр. 150, 156).

Содержание марганца в сплаве вычисляют по формуле

$$\% \text{Mn} = \frac{V \cdot T_{\text{Mn}} \cdot 100}{H},$$

где  $V$  — число мл раствора арсенита-нитрита натрия, пошедшее на титрование (восстановление) марганцевой кислоты;

$T_{\text{Mn}}$  — титр раствора арсенита-нитрита натрия на марганец;

$H$  — навеска сплава, г.

## Восстановление (титрование) $\text{HMnO}_4$ раствором соли закисного серноокислого железа-аммония (соли Мора)

Этот метод применим при отсутствии хрома (см. стр. 149). К полученному холодному раствору (фильтрату) анализируемого сплава, содержащему  $\text{HMnO}_4$  (стр. 162), приливают из бюретки раствор соли Мора до полного исчезновения розовой окраски и еще 3—5 мл в избыток; осторожно взбалтывают содержимое колбы и затем оттитровывают избыток раствора соли Мора раствором  $\text{KMnO}_4$  до момента появления устойчивой в течение не менее 0,5—1 мин слабо-розовой окраски.

<sup>1</sup> Кобальт мешает определению марганца данным методом. Содержание в анализируемом сплаве хрома не должно превышать 1%. Этот метод применяется для маркировочных и контрольных анализов.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{Mn} = \frac{T_{\text{Mn}} (V \cdot K) - V_1 \cdot 100}{H},$$

где  $T_{\text{Mn}}$  — титр раствора марганцевокислого калия на марганец, г;

$V$  — число *мл* раствора закисного серноокислого железа-аммония, прилитое для восстановления марганцевой кислоты, включая избыток;

$V_1$  — число *мл* раствора марганцевокислого калия, пошедшее на титрование избытка раствора закисного серноокислого железа-аммония;

$K$  — коэффициент соотношения эквивалентных объемов растворов соли Мора и марганцевокислого калия, реагирующих между собой, при непосредственном (взаимном) их титровании (установку коэффициента  $K$  см. в разделе «Необходимые реактивы», на стр. 160);

$H$  — навеска сплава, г.

### Определение содержания марганца перманганатно-пирофосфатным (потенциометрическим) методом

(Сущность метода см на стр. 143)

#### Необходимые реактивы

1. Аммоний персульфат, ч. д. а.
2. Калий марганцевокислый, ч д а. (0,10  $N$  титрованный раствор) 3,9510 г  $\text{KMnO}_4$  в 1 л воды (приготовление раствора см. на стр. 159; установку титра на марганец ( $T_{\text{Mn}}$ ) см. на стр. 143, 155).
3. Калий хлорноватокислый, ч. д. а.
4. Калий азотистокислый, ч. д. а.
5. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
6. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
7. Кислота соляная плотностью 1,9 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
8. Натр едкий, ч. д. а. (10%-ный раствор).
9. Натрий пирофосфат, ч. д. а. (кристаллический  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или безводный). Применяют насыщенный раствор, который может быть приготовлен заранее в количестве не больше одно-двухнедельной потребности.
10. Пергидроль (30%-ный раствор перекиси водорода), ч. д. а.
11. Лакмусовая бумага.

#### Необходимые приборы

1. Гальванометр на 16—17 мв, стрелочный (служит также для измерения высоких температур до 1600—1700° С).
2. Гальванический элемент (водоналивной или сухой).
3. Ключ (однополюсный рубильник).
4. Мешалка механическая (лабораторная).
5. Сопротивление высокоомное (Каминского и др.).
6. Электроды металлические (платиновый и вольфрамовый).

#### Выполнение определения

(Общие указания см. на стр. 302 Приложений)

0,2—0,3 г средней пробы образца сплава [1,40] помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 1—2 мл воды, 8—10 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и нагревают на песчаной бане до прекращения реакции. Затем приливают 6—8 мл разбавленной (1 : 3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1—2 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать до появления паров SO<sub>3</sub>, которым дают выделяться в течение 2—3 мин. При наличии в полученном растворе черного мелкого остатка неразложившихся карбидов прибавляют небольшое количество 0,5—1 г персульфата аммония и продолжают нагревать при выделении паров SO<sub>3</sub> до полного растворения карбидов. В случае, если не все карбиды окажутся растворенными, можно, охладив несколько содержимое стакана, прибавить к раствору 5—8 капель пергидроля и продолжать нагревание на песчаной бане. Полученный прозрачный раствор сплава охлаждают, затем разбавляют 10—15 мл воды, одновременно ополаскивая ею стенки стакана, нагревают до кипения и кипятят 4—5 мин.

Примечание. При содержании в сплаве ванадия (свыше 0,15—0,2%) перед приливанием полученного раствора к раствору пирофосфата натрия (см. ниже) марганец должен быть предварительно отделен от ванадия. Для этого его осаждают в виде MnO(OH)<sub>2</sub> путем окисления персульфатом аммония в слабоокислой среде (см. стр. 144) или хлорноватоокислым калием в азотнокислой среде (см. стр. 144) или же отделяют его окисью цинка (см. Примечание на стр. 144). Полученный в первом и втором случаях осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза холодной водой и растворяют в разбавленной (1 : 2) HNO<sub>3</sub>, содержащей небольшое количество KNO<sub>2</sub> или FeSO<sub>4</sub>, или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (см. стр. 152 и Примечание 2 на стр. 158). Полученный раствор несколько выпаривают (до 5—6 мл) и дальше поступают так, как описано ниже.

Охладив раствор, переливают его при постоянном размешивании в стакан емкостью 250—300 мл, содержащий заранее приготовленный раствор из 10 г безводного или 12—15 г кристаллического пирофосфата натрия в 100 мл горячей воды. Стакан, в котором содержался раствор сплава, ополаскивают 3—4 раза (по 4—5 мл) водой, приливая ее к общему раствору (также при размешивании). Образующийся при приливании раствора сплава к раствору пирофосфата натрия белый осадок (фосфатов) должен при размешивании полностью раствориться и раствор стать прозрачным.

Устанавливают нейтральную среду полученного раствора. Для этого, если раствор бесцветный, опускают в него кусочек лакмусовой бумажки или прибавляют 2—3 капли раствора индикатора бромметилового синего и в случае необходимости прибавляют по каплям при размешивании 10%-ный раствор NaOH или разбавленную (1 : 1) HNO<sub>3</sub> до наступления нейтральной реакции. Если же раствор сплава окрашен, то вместо погружения в него лакмусовой бумажки можно отбирать тонкой стеклянной палочкой маленькие капли этого раствора и наносить их на полоску лакмусовой бумажки (при нейтрализации раство-

ра можно пользоваться также рН-метром со стеклянным электродом). Подготовленный таким путем раствор сплава титруют потенциометрическим способом 0,10 *N* раствором  $KMnO_4$  (в зависимости от содержания в сплаве марганца раствор  $KMnO_4$  может быть применен иной концентрации).

Потенциометрическое титрование проводят некомпенсационным методом, с биметаллической парой электродов Pt—W [1 (стр. 42)]. В процессе титрования раствор сплава хорошо перемешивают (желательно мешалкой).

В начале титрования стрелка гальванометра почти не отклоняется. О наступлении эквивалентной точки титрования судят по достаточно резкому отклонению стрелки гальванометра (на 8—12 делений шкалы) вправо. При этом она не должна тут же вернуться в исходное положение.

Титр раствора марганцевокислого калия на марганец ( $T_{Mn}$ ) устанавливают по раствору стандартного образца сплава в тех же условиях, в которых определяют содержание марганца в анализируемом образце (см. «Общие указания» на стр. 302 Приложений). Вычисляют титр по формуле, приведенной на стр. 155, а содержание марганца в сплаве — по выражению, указанному на стр. 157 или 163, где  $V$  в данном случае будет означать число *мл* раствора марганцевокислого калия, пошедшее на титрование марганца.

### Фотоколориметрический персульфатно-серебряный метод определения содержания марганца

(Сущность метода см. на стр. 152. Общие указания см. на стр. 302 Приложений)

#### Необходимая аппаратура

1. Фотоколориметр модели ФЭК-М (см. стр. 315) или ФЭК-Н-57.

Примечание Измерение оптической плотности раствора можно производить также на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306).

#### Необходимые реактивы

1. Аммоний персульфат (надсернистый), ч. д. а., 40%-ный раствор. (Готовят в количестве 2—3-дневной потребности).

2. Кислота азотная плотностью 1,4  $г/см^3$ , ч. д. а.

3. Кислота серная плотностью 1,84  $г/см^3$ , ч. д. а.

4. Кислота фосфорная плотностью 1,7  $г/см^3$ , ч. д. а.

5. Кислота селенистая, ч. д. а., 1,5—2%-ный раствор (бесцветный).

6. Кислотная смесь. К 500 *мл* воды приливают при размешивании 125 *мл* серной кислоты плотностью 1,84  $г/см^3$ , затем приливают 250 *мл* азотной кислоты плотностью 1,4  $г/см^3$ , 125 *мл* фосфорной кислоты плотностью 1,7  $г/см^3$  и хорошо размешивают.

7. Натрий фтористый, ч. д. а., 2%-ный раствор.

8. Серебро азотнокислое, 5%-ный раствор.

#### Выполнение определения

0,1—0,2 *г* средней пробы сплава (чугуна, стали) [1,40] в виде стружек растворяют в конической колбе емкостью 150—200 *мл*

в 15 мл разбавленной (1 : 1)  $\text{HNO}_3$  при умеренном нагревании на песчаной бане.

Примечание. Легированные стали, в том числе содержащие вольфрам, следует растворять в таком же количестве кислотной смеси.

После растворения всей навески (на дне колбы может оказаться небольшой, легко взмучиваемый осадок графита и карбидов некоторых элементов) раствор продолжают нагревать еще в течение 3—5 мин до прекращения выделения бурых окислов азота. Полученный раствор разбавляют 10—15 мл горячей воды и отфильтровывают его через фильтр средней плотности в мерную колбу емкостью 100 мл. Колбу, в которой проводилось растворение сплава, промывают 3—4 раза небольшими количествами горячей воды (всего 15—20 мл) и сливают ее через тот же фильтр в указанную мерную колбу (объем жидкости в мерной колбе должен быть не больше 50—55 мл).

К раствору в мерной колбе приливают 5 мл раствора азотнокислого серебра, нагревают до кипения, приливают осторожно (во избежание вспенивания содержимого колбы) 5—8 мл раствора надсернистого аммония и продолжают нагревать до начала закипания.

После этого снимают колбу с бани, дают горячему раствору постоять 2—3 мин и охлаждают его до комнатной температуры в струе воды под краном, покрыв горлышко колбы небольшим стаканом. К холодному раствору сплава приливают 20 мл раствора фтористого натрия, разбавляют его водой до метки и хорошо перемешивают. Полученным раствором, окрашенным образовавшейся марганцевой кислотой в фиолетово-красный цвет, наполняют кювету фотоколориметра и производят измерение оптической плотности раствора при зеленом светофильтре на фотоколориметре модели ФЭК-М (см. стр. 315) или ФЭК-Н-57 или на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306).

Примечание. Расстояние между стенками кюветы выбирают в зависимости от интенсивности окраски раствора.

Содержание марганца при пользовании фотоколориметром находят по калибровочной кривой, построенной на растворах стандартных образцов сплавов тех же марок, в тех же условиях, в каких ведут определение содержания марганца в анализируемых образцах сплавов описанным выше фотоколориметрическим методом (о построении калибровочной кривой см. на стр. 317).

#### Примечания

1. В качестве «холостого» раствора для установления «нулевого» положения стрелки гальванометра может служить вода или тот же оставшийся в мерной колбе окрашенный раствор сплава. Во втором случае берут отдельную часть этого раствора, восстанавливают марганцевую кислоту прибавлением (при размешивании) нескольких (2—3) капель бесцветного раствора селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и наливают его в такую же кювету, как и анализируемый раствор.

2. При вычислении содержания марганца по методу сравнения применяют одновременно приготовленный раствор стандартного образца той же марки сплава, как и анализируемый раствор (см. Общие указания на стр. 302, п. 46 Приложений), полученный точно в тех же условиях (по величине навески с. о., концентрации и количеству соответствующих реактивов, объемов мерных колб и др.), и измеряют его оптическую плотность в кювете для такой же толщины слоя жидкости. Содержание марганца вычисляют по формуле

$$Mn\% = \frac{D_x \cdot C_{ст}}{D_{ст}}$$

$D_x$  — оптическая плотность анализируемого раствора;  
 $D_{ст}$  — оптическая плотность раствора стандартного образца;  
 $C_{ст}$  — содержание марганца в стандартном образце, %.

О точности фотоколориметрического метода определения содержания марганца см. в табл. 8.

3. Окисление марганца в марганцевую кислоту может быть проведено также раствором йоднокислого калия  $KJO_4$  в серно-фосфорнокислом растворе сплава (азотная кислота, которую применяют в процессе растворения чавески сплава в серно-фосфорной смеси кислот, должна быть предварительно удалена выпариванием раствора в течение 10 мин при выделении паров  $SO_3$ ). Для окисления марганца к серно-фосфорнокислому раствору сплава (0,5 г) приливают около 60—70 мл воды, нагревают до 70—80 °C и приливают 20 мл раствора  $KJO_4$  (20 г соли растворяют в смеси 100 мл  $HNO_3$ ) плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и 200 мл воды и затем разбавляют водой до 500 мл), затем кипятят раствор в течение 5 мин. Охлажденный раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Оптическая плотность раствора может быть измерена на фотоколориметре при зеленом светофильтре или на спектрофотометре при длине волны 525 мкм.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для марганца

Удельный вес . . . . .	7,2 (7,3).
Температура плавления . . . . .	1250° C (1260° C)
Температура кипения . . . . .	2150° C.

Атомный вес марганца  
и молекулярные веса его окислов<sup>1</sup>

Атомный вес марганца . . . . .	54,83519
Окислы	Молекулярный вес
$MnO$ . . . . .	70,9375
$MnO_2$ . . . . .	86,9369
$Mn_3O_4$ . . . . .	228,8119

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

$Mn_3O_4$ на $Mn$ . . . . .	0,72030
$Mn_3O_4$ на $MnO$ . . . . .	0,93008
$Mn_3O_4$ на $MnO_2$ . . . . .	1,1398
$MnS$ на $Mn$ . . . . .	0,63142
$Mn_2P_2O_7$ на $Mn$ . . . . .	0,38714

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 новую шкалу и таблицу атомных весов на стр. 321 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем (пар), относящихся к определению содержания марганца

$$E_0 \frac{S_4O_6^{2-} + 2e^-}{2S_2O_3^{2-}} = +0,17 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{AsO_4^{3-} + 2e^- + 4H^+}{AsO_3^{3-} + 2H_2O} = +0,56 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{MnO_4^- + 3e^- + 4H^+}{MnO_2(\text{тв}) + 2H_2O} = +0,57 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{Fe^{3+} + e^-}{Fe^{2+}} = +0,77 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{NO_3^- + 2e^- + 3H^+}{HNO_2 + H_2O} = +0,94 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{VO_2^+ + e^- + 2H^+}{VO^{2+} + H_2O} = +1,00 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{S_2O_8^{2-} + 2e^-}{2SO_4^{2-}} = +2,05 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{MnO_2(\text{тв}) + 2e^- + 4H^+}{Mn^{2+} + 2H_2O} = +1,28 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+}{2Cr^{3+} + 7H_2O} = +1,36 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{MnO_4^- + 5e^- + 8H^+}{Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,52 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{H_2O_2 + 2e^- + 2H^+}{2H_2O} = +1,77 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{BiO_3^- + 2e^- + 4H^+}{BiO^+ + 2H_2O} = +1,8 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{Ag^{2+} + e^-}{Ag^+} = +1,98 \text{ в.}$$

Таблица 8

Допустимые расхождения (отклонения) результатов при определении содержания марганца персульфатно (-серебряным)-арсенитным, висмутатно арсенитно-нитритным, висмутатно-феррометрическим, перманганатно-пирофосфатным и фотометрическим методами (см. стр. 52)

При содержании марганца, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)			
от (выше)	до	персульфатно- (серебряный)- арсенитный метод	висмутатный арсенитно- нитритный и Феррометри- ческий методы	перманганатно- пирофос- фатный метод	фотометри- ческий персульфатно- серебряный метод
—	0,10	$\pm 0,007$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0075$
0,10	0,50	$\pm 0,013$	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$
0,50	1,0	$\pm 0,017$	$\pm 0,015$	$\pm 0,013$	$\pm 0,020$
1,0	2,0	$\pm 0,022$	$\pm 0,019$	$\pm 0,017$	—
2,0	3,0	$\pm 0,030$	$\pm 0,025$	$\pm 0,020$	—
3,0	5,0	$\pm 0,040$	$\pm 0,035$	$\pm 0,030$	—
5,0	10,0	$\pm 0,065$	$\pm 0,55$	$\pm 0,045$	—
10,0	15,0	$\pm 0,10$	$\pm 0,075$	$\pm 0,060$	—
15,0	—	$\pm 0,15$	$\pm 0,10$	$\pm 0,085$	—

## Глава VI

### ХРОМ

Хром открыт в 1797 г. Вокеленом.

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Хром является одним из наиболее твердых металлов, но вместе с тем он хрупкий, цвет его белый (блестящий).

Хром является элементом, наиболее часто встречающимся в низко-, средне- и высоколегированных сталях; он содержится также в легированных чугунах (например, в так называемом природно легированном халиловском чугуне). Хром входит в состав конструкционных сталей и сталей с особыми свойствами — нержавеющей, жаростойких, жаропрочных, кислотостойких и др.

Содержание хрома в железных и других сплавах находится в широких пределах: от 0,10—0,2% в некоторых углеродистых, динамной и трансформаторной сталях, до 1,5% в конструкционных сталях, до 5—7% в инструментальных сталях и от 12 до 25—30% в нержавеющей, кислотостойких, жаростойких, жаропрочных сталях и в сплавах омического сопротивления.

Хром содержится также в некоторых литейных чугунах в количестве 1,5—3,5%.

Содержание хрома составляет: в феррохроме 60—70%, в силикохроме 30—45%, а в металлическом (техническом) хроме — около 99%. Во многих сталях и других сплавах хром сочетается с содержанием других легирующих («специальных») элементов (преимущественно с никелем и ванадием).

В табл. 1 и 2 Приложений приведен химический состав некоторых ферросплавов, чугунов и сталей, содержащих хром и другие легирующие элементы.

#### 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА

Хром в железных сплавах и сплавах на основе других металлов может содержаться в нескольких формах (фазовых состояниях):

в твердом растворе в железе (т. е. в металлическом состоянии);

в форме карбидов  $Cr_4C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Fe_3C \cdot 3 Cr_3C_2$  и др.;

в форме силицидов  $Cr_3Si$ ,  $CrSi$ ,  $CrSi_2$ ;

в форме нитридов  $CrN$ ,  $Cr_2N$ ;

в форме окисла  $Cr_2O_3$ .

На практике перечисленные выше формы хрома определяются в большинстве случаев совместно, т. е. как общее его содержание. Для этой цели имеется ряд методов, из числа которых наиболее распространены объемные окислительно-восстановительные методы. Весовые методы определения содержания хрома в условиях контроля металлургического производства практического применения не находят вследствие их большой длительности.

Колориметрические методы применяют преимущественно для определения небольших содержаний хрома (ниже 0,2%), хотя за последнее время этими методами находят и большие содержания хрома, например в хромистом железяке и других материалах [210, 211].

Металлический хром, в том числе и находящийся в твердом растворе с железом, растворяется в соляной, а также разбавленной серной и хлорной кислотах. В азотной кислоте хром и многие его сплавы практически не растворяются вследствие поверхностного окисления металла с образованием тончайшей пленки окиси хрома (так называемая «пассивизация»).

Карбиды и нитриды хрома являются устойчивыми соединениями и для их разложения (растворения) применяют обычно концентрированную азотную кислоту.

Разложение карбидов и нитридов хрома достигается также выпариванием раствора с хлорной кислотой  $HClO_4$  до выделения ее паров или с серной и фосфорной кислотами (тоже до выделения их паров). В последнем случае для ускорения разложения карбидов и нитридов во время выделения паров кислот можно прибавить некоторое количество сухого персульфата калия или аммония.

Для растворения сплавов с высоким содержанием хрома можно применять смесь концентрированных серной (30% по объему) и фосфорной (70%) кислот.

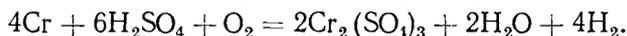
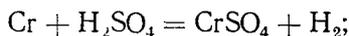
### Объемные окислительно-восстановительные методы

Хром подобно марганцу (см. стр. 41), ванадию (см. стр. 197), молибдену (см. стр. 219) и ряду других элементов обладает переменной валентностью: в растворе он образует катионы  $Cr^{2+}$  (весьма неустойчивые на воздухе),  $Cr^{3+}$  и анионы  $CrO_2^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ . (Ионы  $Cr^{3+}$  бесцветны, в водном растворе они гидратируются, образуя  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ -ионы, окрашенные в слабо-фиолетовый цвет. Зеленого цвета растворы солей  $Cr^{3+}$  содержат

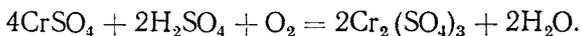
комплексные ионы  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH}_2)_5\text{SO}_4]^{4+}$  и др. [212].) Различная валентность ионов хрома дает возможность применить для определения его содержания объемные окислительно-восстановительные методы.

*Окисление хрома персульфатом аммония в присутствии катализатора — серебра  $\text{Ag}^+$  (персульфатно-серебряный метод окисления) (см. стр. 184)*

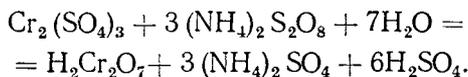
При растворении навески сплава (стали, чугуна и др.) в  $\text{HCl}$  или в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  металлический и другие формы хрома (кроме  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) растворяются, окисляясь до двух- и трехвалентного состояния:



Двухвалентный серноокислый хром  $\text{CrSO}_4$  (так же, как и хлористый хром  $\text{CrCl}_2$ ) легко окисляется кислородом воздуха и тут же (особенно при размешивании раствора) весь переходит в устойчивый трехвалентный  $\text{Cr}^{3+}$  (например,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ):



При окислении надсерноокислым аммонием (персульфатом)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  в качестве катализатора (см. определение марганца, стр. 146) трехвалентный хром окисляется в шестивалентный, образуя хромовую кислоту  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



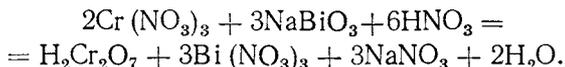
Участие ионов серебра в окислении трехвалентного хрома выражается следующими реакциями:



В результате окисления трехвалентного хрома в шестивалентный зеленый цвет раствора переходит в желто-оранжевый или оранжево-красный цвет (в зависимости от содержания хрома и концентрации кислоты в растворе).

**Примечание.** Предложены методы окисления хрома надсерноокислым аммонием, в которых соль серебра не применяется [213, 214] или заменяется солью ртути [215].

Окисление хрома  $\text{Cr}^{3+}$  может быть проведено висмутатом натрия в азотнокислом растворе, без участия ионов серебра:



Выполнение анализа при этом несколько изменяется.

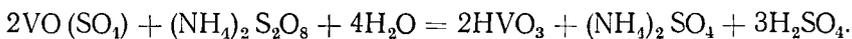
Присутствующий в растворе одновременно с хромом двухвалентный марганец  $Mn^{2+}$  окисляется надсерноокислым аммонием при этих условиях в  $NMnO_4$  (см. стр. 146), в результате чего раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет, который практически полностью маскирует желтую окраску, вызванную хромовой кислотой.

Так как  $Mn^{2+}$  ( $E_0 \frac{MnO_4^- + 5e^- + 8H^+}{Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,52$  в) окисляется после  $Cr^{3+}$ , у которого  $E_0 \frac{Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+}{2Cr^{3+} + 7H_2O} = +1,36$  в, то,

следовательно, появление характерной окраски ионов  $MnO_4^-$  указывает на закончившееся окисление  $Cr^{3+}$ . В случае отсутствия в анализируемом сплаве марганца его с этой целью вводят нередко в раствор сплава преднамеренно, чтобы вызвать образование  $NMnO_4$ .

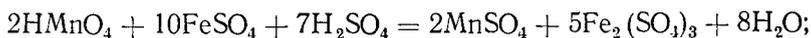
Если в анализируемом сплаве содержится также и ванадий (что бывает часто), то образующийся в результате растворения навески четырехвалентный ванадий (ванадил-ион  $VO^{2+}$  или диванадил-ион  $V_2O_2^{4+}$ ) также окисляется надсерноокислым аммонием (раньше хрома и марганца) в ванадиевую кислоту —  $HVO_3$

( $E_0 \frac{VO_2^+ + e^- + 2H^+}{VO^{2+} + H_2O} = +1,00$  в):

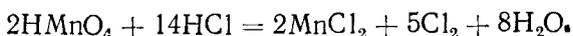


Образовавшаяся в растворе  $NMnO_4$  (см. выше) будет мешать дальнейшему определению хрома, основанному, например, на восстановлении полученной  $H_2Cr_2O_7$  раствором соли серноокислого закисного железа — аммония  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ , т. е. соли Мора ( $E_0 \frac{Fe^{3+} + e^-}{Fe^{2+}} = +0,77$  в), поскольку  $NMnO_4$  также (и

раньше хромовой кислоты) вступит в реакцию с закисным железом:



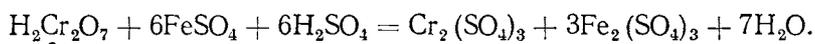
Ввиду этого до начала восстановления (путем титрования) хромовой кислоты раствором соли Мора необходимо разрушить (восстановить)  $NMnO_4$  в таких условиях, чтобы не вызвать частичного восстановления самой  $H_2Cr_2O_7$ . Это достигается прибавлением к кипящему раствору анализируемого сплава раствора  $NaCl$  или разбавленной  $HCl$  ( $E_0 \frac{Cl_2 + 2e^-}{2Cl^-} = +1,36$  в):



Прибавление раствора NaCl или HCl и нагревание раствора сплава продолжают до полного исчезновения розовой окраски  $\text{HMnO}_4$  (раствор должен стать желтым или оранжево-красным, см. стр. 173). Вследствие прибавления раствора NaCl или HCl к анализируемому раствору все содержащееся в нем серебро выпадает в осадок в виде  $\text{AgCl}$ .

В случае присутствия в растворе сплава ванадиевой кислоты  $\text{HVO}_3$  (см. стр. 174 и ниже) она также будет восстанавливаться раствором  $\text{FeSO}_4$  и при известных условиях (см. стр. 176) будет мешать определению хрома.

К подготовленному описанным путем раствору, содержащему хромовую (ванадиевую) кислоту, приливают известной концентрации раствор соли Мора, в результате чего  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (и  $\text{HVO}_3$ ) восстанавливается и хром вновь становится трехвалентным (при этом цвет раствора из желтого или оранжево-красного переходит в зеленый):



Процесс восстановления (путем титрования)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  раствором соли Мора можно проводить прямым и обратным способами.

Восстановление методом прямого титрования

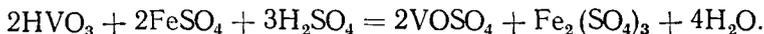
При прямом титровании применяют в качестве окислительно-восстановительного индикатора фенилантраниловую кислоту, нормальный окислительный потенциал которой  $E_0 = +1,08$  в. Этот индикатор предложен А. В. Кирсановым и В. М. Черкасовым совместно с В. С. Сырокомским и В. В. Степиным [216] (см. также определение ванадия, стр. 201).

При прибавлении 2—3 капель раствора индикатора к анализируемому раствору, содержащему  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , индикатор окисляется, переходя в окисленную форму, и окрашивается в малиново-красный цвет. Одновременно он окрашивает в этот же цвет раствор анализируемого образца.

При последующем титровании хромовой кислоты раствором соли Мора  $\left( E_0 \frac{\text{Fe}^{3+} + e^-}{\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в} \right)$  сначала будет восстанавливаться  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $E_0 = +1,36$  в), а затем наступит восстановление самого индикатора (он перейдет из окисленной формы в восстановленную), в результате чего малиново-красная окраска индикатора и раствора перейдут в зеленую. На основании количества мл раствора соли Мора, пошедших на титрование (восстановление) хромовой кислоты, вычисляют содержание хрома.

Если в растворе присутствует  $\text{HVO}_3$  (при соответствующем рН раствора  $E_0 \frac{\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+}{\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = \sim +1,20$  в), то, следовательно,

но, она тоже будет восстанавливаться раствором соли Мора (после завершения восстановления хромовой кислоты):



При этом индикатор перейдет в восстановительную форму после окончания восстановления ванадиевой кислоты. Таким образом, присутствие в растворе (сплаве) ванадия вызовет ошибку в определении содержания Cr, т. е. в присутствии ванадия прямое титрование  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  раствором соли Мора невозможно или же для этого необходимо знать точное содержание в анализируемом сплаве ванадия и внести соответствующую поправку в результаты определения хрома (см. последовательное определение ванадия и хрома в одном общем их растворе, стр. 212).

Восстановление методом обратного титрования

В этом случае для восстановления хромовой кислоты к анализируемому раствору приливают точно отмеренный (из бюретки) объем раствора соли Мора, включающий некоторый избыток, и затем титруют этот избыток раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивой бледно-розовой окраски (на фоне зеленого раствора, содержащего восстановленный трехвалентный хром, окраска, вызванная избыточной каплей раствора  $\text{KMnO}_4$ , приобретает как бы сероватый оттенок).

Зная общее число *мл* (включая избыток) раствора соли Мора, прилитого для восстановления  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , и число *мл* раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедших на титрование избытка раствора соли Мора, а также соотношение *K* эквивалентных объемов раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $V_{\text{KMnO}_4}$ ) и соли Мора ( $V'_{\text{FeSO}_4}$ ), расходуемых при взаимном их титровании (это соотношение устанавливается отдельным опытом, как  $K = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{FeSO}_4}}$ ), и зная титр раствора  $\text{KMnO}_4$  на хром ( $T_{\text{Cr}}$ ), можно вычислить содержание хрома в анализируемом сплаве (см. стр. 189).

Следует отметить, что при таком (обратном) способе титрования ванадиевая кислота  $\text{HVO}_3$  не будет мешать определению хрома, так как сколько *мл* раствора соли Мора израсходуется на ее восстановление, столько же (в эквивалентном соотношении) *мл* раствора  $\text{KMnO}_4$  потребуется на обратное окисление  $\text{VOSO}_4$  в  $\text{HVO}_3$ , т. е. оба процесса будут взаимно компенсироваться.

Необходимо иметь в виду, что процесс окисления  $\text{VOSO}_4$  в  $\text{HVO}_3$  раствором  $\text{KMnO}_4$  при комнатной температуре протекает медленно, поэтому в ее присутствии титровать избыток соли Мора следует до наступления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение не менее 1,5—2 мин.

Титрование хромовой кислоты может быть проведено также потенциометрическим [1 (стр. 42 и 314), 217] или амперометриче-

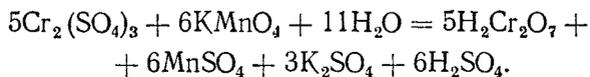
ским [218] способами. Потенциметрическое титрование можно проводить некомпенсационным способом с биметаллической парой электродов Pt — W (см. стр. 190).

При потенциметрическом методе титрование хромовой кислоты раствором соли Мора может быть проведено прямым путем (см. стр. 175) при отсутствии в анализируемом сплаве ванадия.

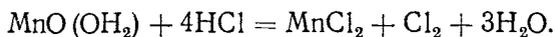
При содержании в сплаве ванадия, который в этом случае будет титроваться раствором соли Мора совместно с хромом, его определяют из отдельной навески (см. стр. 200, 213) и вносят соответствующую поправку в результат определения хрома.

*Окисление хрома марганцевокислым калием в кислой среде  
(перманганатный метод окисления, см. стр. 191)*

Окисление  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  может быть проведено также раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде. Окисление  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой среде перманганатом калия протекает при кипячении по реакции



При этом избыток  $\text{KMnO}_4$  в процессе кипячения раствора разлагается с выпадением осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , который затем восстанавливают (растворяют) нагреванием с раствором  $\text{NaCl}$  или с разбавленной  $\text{HCl}$ :



Образовавшуюся двуххромовую кислоту титруют затем раствором  $\text{FeSO}_4$ , как описано выше. Ванадий влияет в тех же условиях, как и при персульфатном методе (см. стр. 173). Применение соли серебра в качестве катализатора при этом методе отпадает, что является некоторым преимуществом, хотя такой способ окисления хрома более длителен.

*Окисление хрома марганцевокислым калием в щелочной среде  
(йодометрическое окончание анализа)*

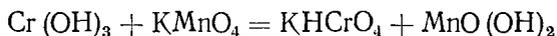
Этот метод применяется в отсутствии ванадия [1 (стр. 311)]. При окислении  $\text{Cr}^{3+}$  марганцевокислым калием в щелочной среде достигается одновременно отделение большинства элементов в виде гидратов и др., мешающих при этом методе его определению. Навеску образца растворяют в разбавленной (1:4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , окисляют азотной кислотой для разрушения карбидов хрома и др. и для перевода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

Разложение карбидов может быть достигнуто также выпариванием сернокислого раствора сплава до начала выделения паров  $\text{SO}_3$ , прибавив к раствору предварительно 3—5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$

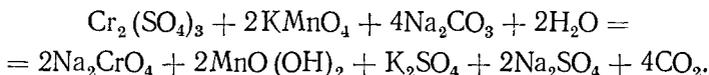
плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>, или же прибавлением во время выделения паров SO<sub>3</sub> небольшого количества сухого надсернистого калия или аммония (о разложении карбидов см. также «Общую часть», стр. 172).

Если осадок карбидов не растворяется, его отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий небольшое количество бумажной массы, и хорошо промывают, присоединяя промывную жидкость к фильтрату. Осадок прокаливают в платиновом тигле, сплавляют с небольшим количеством Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>, выщелачивают плав разбавленной (1 : 10) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и присоединяют раствор к общему раствору (фильтрату).

К полученному прозрачному раствору прибавляют избыток растворов K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или NaOH (до щелочной среды) для выделения железа и других элементов (а отчасти и хрома) в осадок. Затем окисляют хром [Cr<sup>3+</sup> и Cr(OH)<sub>3</sub>] в хромовую кислоту (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), для чего приливают избыток раствора KMnO<sub>4</sub> и кипятят<sup>1</sup>.

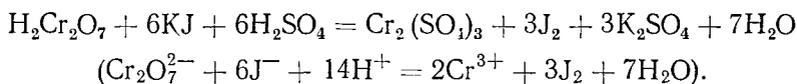


или

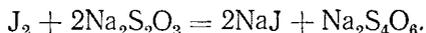


Избыток KMnO<sub>4</sub> должен быть полностью восстановлен до четырехвалентного Mn дальнейшим нагреванием раствора. Раствор с осадком переливают в мерную колбу, охлаждают, разбавляют до метки, перемешивают, отфильтровывают часть и берут пипеткой аликвотную часть фильтрата, содержащего хром в виде CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов. К этому раствору приливают разбавленную серную кислоту до наступления кислой среды, охлаждают, затем приливают раствор йодистого калия, взбалтывают и дают стоять в темном месте в течение 3—4 мин.

В результате взаимодействия H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с KJ хром восстанавливается до трехвалентного; анионы же йода одновременно окисляются до элементарного йода J<sub>2</sub>:



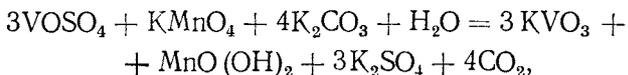
Выделившийся йод оттитровывают затем раствором тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии крахмала (который прибавляют к титруемому раствору, когда большая часть йода будет уже восстановлена, т. е. оттитрована) до исчезновения синей окраски:



<sup>1</sup> При йодометрическом определении содержания хрома окисление его в хромовую кислоту может быть достигнуто перекисью водорода в щелочной среде или перекисью натрия или же путем сплавления тонкоизмельченного образца сплава с перекисью натрия (см. стр. 179).

На основании пошедшего на титрование количества *мл* раствора тиосульфата и известного его титра на хром ( $T_{Cr}$ ) вычисляют содержание хрома в анализируемом материале.

Из приведенного описания определения содержания хрома йодометрическим методом вытекает, что при содержании в сплаве ванадия последний был бы также окислен в щелочной среде марганцевокислым калием (раньше хрома) в ванадиевую кислоту



которая в дальнейшем, подобно хромовой кислоте, вступила бы в реакцию с  $KJ$ , выделив эквивалентное количество йода:



На восстановление этого количества йода пошло бы соответствующее количество *мл* раствора  $Na_2S_2O_3$ , и в итоге результаты по определению хрома оказались бы неправильными (соответственно повышенными).

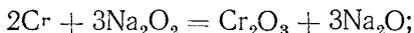
Для йодометрического определения содержания хрома он может быть окислен в хромовую кислоту в кислом растворе надсернокислым аммонием в присутствии ионов  $Ag^+$  (см. стр. 173); после разрушения (восстановления) образовавшейся  $HMnO_4$  раствором  $NaCl$  раствор сплава нейтрализуют до  $pH = 1,5-2,0$ , затем прибавляют к нему  $KJ$ , спустя несколько минут прибавляют сухой трилон Б для связывания железа ( $Fe^{3+}$ ) в комплекс, прибавляют ацетат натрия и по истечении 2 *мин* оттитровывают выделившийся йод раствором тиосульфата натрия [219].

#### *Окисление хрома перекисью натрия или перекисью водорода*

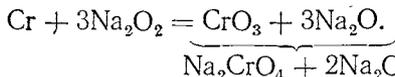
Окисление хрома в хромовую кислоту может быть проведено также перекисью натрия  $Na_2O_2$  или перекисью водорода  $H_2O_2$  в щелочной среде:



Кроме того, это может быть осуществлено еще непосредственным сплавлением навески мелкоизмельченного анализируемого образца (например, феррохрома или силикохрома) в железном или никелевом тигле с перекисью натрия:



или



Полученный плав выщелачивают водой, кипятят для разложения перекиси натрия и подкисляют серной кислотой. Предва-

рительно можно отфильтровать осадок гидратов, чем достигается отделение ряда элементов, например Co, мешающих определению хрома. W, Mo, V, As и некоторые другие остаются в растворе вместе с хромом. В полученном охлажденном растворе титруют хромовую кислоту раствором  $\text{FeSO}_4$  (см. персульфатно-феррометрический метод, стр. 184).

#### Примечания.

1. Ввиду того, что некоторая часть хромовой кислоты может быть восстановлена возможно присутствующей в растворе перекисью водорода, образующейся вследствие неполного разложения перекиси натрия в процессе кипячения раствора, то для окисления этой части хрома рекомендуется до титрования прибавить к раствору 5—8 мл раствора персульфата аммония, 2—3 мл раствора азотнокислого серебра и кипятить 8—10 мин. После охлаждения раствора проводят титрование хромовой кислоты (см. стр. 188).

2. В случае присутствия в сплаве ванадия (Mo, W, As) его также окисляют в процессе сплавления в ванадиевую кислоту (образуется соль этой кислоты  $\text{NaVO}_3$ ), которая при прямом титровании хромовой кислоты раствором  $\text{FeSO}_4$  будет также титроваться (восстанавливаться), что внесет ошибку в полученные результаты определения хрома (см. стр. 175). При методе обратного титрования избытка раствора  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{KMnO}_4$ , как было уже отмечено, ванадий не мешает определению хрома (см. стр. 176).

### Окисление хрома хлорной кислотой [220, 221]

Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , являющаяся сильным окислителем, при температуре около  $200^\circ\text{C}$ , когда выделяются ее пары, и она становится наиболее концентрированной (около 70%), также окисляет  $\text{Cr}^{3+}$  в хромовую кислоту (ангидрид  $\text{CrO}_3$ ).

Содержимое сосуда, в котором проводят окисление хрома хлорной кислотой, в этот момент должно стать оранжевого цвета (без зеленого оттенка, который указывал бы на наличие трехвалентного хрома).

Если в растворе присутствует ванадий, он также окисляется хлорной кислотой в ванадиевую кислоту  $\text{HVO}_3$ . Марганец  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии фосфорной кислоты окисляется при этих условиях в  $\text{Mn}^{3+}$ , который перед титрованием хромовой кислоты должен быть предварительно восстановлен раствором  $\text{NaCl}$ .

После завершения окисления хрома содержимое колбы разбавляют холодной водой и титруют хромовую кислоту раствором соли закиси железа, как при персульфатном методе (см. стр. 188).

Примечание. Следует отметить, что окисление хрома хлорной кислотой может быть использовано не только для определения его содержания, но и для удаления его из раствора в тех случаях, когда он мешает определению других элементов. Для этой цели, после того как весь хром будет окислен в хромовую кислоту, не прекращая нагревания сосуда (чтобы продолжалось выделение паров хлорной кислоты), прибавляют сухой хлористый натрий, вследствие чего образуется летучее соединение хрома — хромил-хлорид (иначе — хлористый хромил  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ). Этим путем может быть удален весь хром [1 (стр. 97, 284, 462)]. Подобным же образом ведет себя  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ .

## Комплексо(но)метрический метод

Среди других объемных методов определения содержания хрома может быть отмечен комплексометрический метод [20 (стр. 315)], основанный на образовании хромом  $\text{Cr}^{3+}$  комплексного красно-фиолетового цвета соединения с этилендиаминтетраацетатом натрия (сокращенно ЭДТА, называемым иначе *трилон Б*). Раствор трилона Б вводят в избытке, который затем оттитровывают обратно раствором сернокислого марганца в присутствии индикатора-эриохрома черного *T* до появления винно-красной окраски.

Если хром в растворе содержится в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -или  $(\text{CrO}_4^{2-})$ -ионов, его предварительно восстанавливают до  $\text{Cr}^{3+}$ , что может быть проведено сульфитом натрия при кипячении раствора.

Ванадий ведет себя при этом методе подобно хромю и поэтому мешает определению последнего.

Образование комплексного соединения хрома  $\text{Cr}^{3+}$  с трилоном Б протекает очень медленно, поэтому раствор перед титрованием избытка трилона Б следует кипятить 15—20 мин.

Ввиду того что комплексное соединение, образуемое  $\text{Cr}^{3+}$  (так же, как и  $\text{VO}^{2+}$ ) с трилоном Б, очень сильно окрашено, этот метод применим для определения лишь небольших содержаний (нескольких мг на 100 мл раствора) хрома (ванадия).

## Весовые методы [8, 32, 105, 125]

Было уже отмечено, что весовые методы определения хрома в железных и других сплавах не получили заметного применения в условиях контроля металлургического производства, поскольку они являются достаточно длительными и не имеют особых преимуществ по сравнению с объемными методами.

Вместе с тем можно указать на некоторые возможные методы весового определения содержания хрома.

Трехвалентный хром в отсутствии ряда других элементов, образующих нерастворимые гидраты, может быть осажден аммиаком и некоторыми другими основаниями, в том числе органическими (например, анилином  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , гексаметилентетрамин, уротропином  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  и др.) в виде гидрата окиси хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , который при прокаливании в пределах 850—900° С переходит в окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и может быть взвешен для вычисления содержания хрома (фактор пересчета на Cr равен 0,6842). Осаждение гидрата окиси хрома едкой щелочью недопустимо, так как из-за амфотерности этого гидрата он растворяется в избытке щелочи с образованием хромита ( $\text{NaCrO}_2$  или  $\text{KCrO}_2$ ), который при кипячении раствора не полностью разлагается с выпадением осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Трехвалентный хром может быть осажден в виде фосфорнокислого  $\text{CrPO}_4$  и после про-

каливания (950—1000° С) взвешен для вычисления содержания хрома (фактор пересчета на Cr равен 0,35379).

Трехвалентный хром может быть осажден также О-оксихинолином (сокращенно оксином  $C_9H_6NOH$ ) в виде оксихинолината  $Cr(C_9H_6NO)_3$  и после высушивания (105—110° С) взвешен в виде этого же соединения или же прокален (при 700—750° С) и взвешен в виде  $Cr_2O_3$ .

Шестивалентный хром (хромовая кислота  $H_2CrO_4$ ) может быть осажден и взвешен в виде  $BaCrO_4$  или  $PbCrO_4$ .

Шестивалентный хром может быть осажден также закисной азотнокислой ртутью  $Hg_2(NO_3)_2$  в виде  $Hg_2CrO_4$  и после прокаливания (700—750° С) взвешен в виде  $Cr_2O_3$ . Осадок хромовой кислотой ртути может быть также высушен при 150—175° С и взвешен как  $Hg_2CrO_4$ .

Следует отметить, что во всех приведенных весовых методах возникает необходимость предварительного отделения хрома от других сопутствующих элементов, которые могли бы осаждаться соответствующими реактивами совместно с хромом.

Отделение хрома может быть достигнуто сплавлением мелкоизмельченной навески анализируемого сплава с  $Na_2O_2$  и последующим выщелачиванием полученного плава водой без прибавления кислоты. Отфильтровав осадок, содержащий гидраты большинства элементов, получают щелочной фильтрат, содержащий натриевую соль хромовой кислоты (а в случае присутствия соответствующих элементов также и натриевые соли ванадиевой, вольфрамовой, молибденовой, мышьяковой, фосфорной, кремневой кислот и алюминат).

При весовом определении хрома эти соединения должны быть отделены соответствующими способами. Осадок гидратов следует переосадить.

### Колориметрические методы

Колориметрические методы, применяемые преимущественно для определения содержания хрома в интервале 0,5—1% (учитывая соответствующую навеску и аликвотную часть раствора), основывается обычно на измерении интенсивности красно-фиолетовой окраски, вызванной окислением органического реактива дифенилкарбазида  $O=C \begin{matrix} / NH - HN - C_6H_5 \\ \backslash NH - HN - C_6H_5 \end{matrix}$  хромовой кислотой  $Cr_2O_7^{2-}$  в кислой среде при  $pH \approx 0,2-1$  с одновременным восстановлением  $Cr_2O_7^{2-}$  в  $Cr^{3+}$ . Этот реактив на хромат-ионы является очень чувствительным.

Избыток хромовой кислоты по отношению к введенному количеству дифенилкарбазида обесцвечивает красно-фиолетовую окраску раствора вследствие дальнейшего окисления окрашенного продукта, в результате чего образуется бесцветное соединение. Ввиду этого следует прибавлять избыток реактива, а еще

лучше — приливать анализируемый раствор к избытку реактива.

При колориметрическом определении хрома с дифенилкарбазидом определению мешает молибден (VI), который с этим реактивом вызывает красно-фиолетовое окрашивание раствора; мешающее влияние  $\text{Fe}^{3+}$  устраняется прибавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{NaF}$ , которые связывают железо в прочный бесцветный комплекс.  $\text{MnO}_4^-$ -ионы могут быть восстановлены этиловым спиртом при кипячении. Мешает также и ванадий (V). Если отношение содержания ванадия и хрома не превышает 10:1, то достаточно точные результаты определения хрома с дифенилкарбазидом могут быть получены при условии выдерживания анализируемого раствора после прибавления к нему названного реактива в течение 10—15 мин, в результате чего окраска, вызванная соединением ванадия с дифенилкарбазидом, практически исчезает.

Ванадат-ионы могут быть отделены от хромат-ионов прибавлением к их раствору раствора оксихинолина при  $\text{pH} \approx 4$  с последующей экстракцией хлороформом; хромат-ионы остаются в растворе. Железо (III), ванадий (V) и  $\text{MnO}_4^-$  могут быть осаждены в кислом растворе купферроном и этим путем отделены от  $\text{Cr}^{3+}$ . Определению хрома с дифенилкарбазидом мешают также W, Pb, Hg и Ag. Чувствительность метода 0,5  $\mu\text{g}$  Cr в 50 мл раствора.

Колориметрическое определение содержания хрома реже основывается на измерении интенсивности непосредственно желтой окраски соли хромовой кислоты в щелочном растворе [4, 222—224].

При колориметрическом определении хрома непосредственно в виде хромата весь трехвалентный хром  $\text{Cr}^{3+}$  должен быть предварительно окислен в  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Определению хрома этим методом мешают марганец, церий и уран; ванадий же мешает незначительно. Марганец в процессе окисления  $\text{Cr}^{3+}$  в хромовую кислоту окисляется в  $\text{HMnO}_4$  или  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , вызывая соответственно фиолетово-красную окраску раствора или бурый осадок. Оба соединения марганца могут быть восстановлены раствором нитрита или арсенита или их смесью  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{NaNO}_2$  (стр. 147—149). Чувствительность метода — 0,05 мг Cr в 50 мл раствора.

Интенсивность окраски растворов (светопоглощение) в обоих методах можно измерять на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306), на фотометре модели ФМ и фотоколориметре модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315), применяя светофильтры с областью пропускания 400—450 мкм для желтой окраски анализируемого раствора, содержащего хромовую кислоту, и с областью пропускания 530—550 мкм для красно-фиолетовой окраски раствора при методе с дифенилкарбазидом. Измерение может быть проведено также в визуальном колориметре погружения (модель КОЛ-1М).

Содержание хрома при пользовании фотометром или фотоколориметром находят по калибровочной кривой, построенной на стандартных образцах (см. стр. 317) или на стандартных растворах хромата калия при том же значении рН, как и анализируемый раствор.

При пользовании визуальным колориметром типа Дюбоска (модели КОЛ-1М) содержание хрома вычисляют обычным путем [1 (стр. 50—55 и 173), 225].

Известны и другие колориметрические методы определения хрома, например с *трилоном* Б, который с  $\text{Cr}^{3+}$  образует комплексное соединение фиолетового цвета [20 (стр. 184), 210, 211]. Для определения содержания хрома в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд методов спектрального анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное изложение определения содержания хрома тремя объемными методами:

- 1) персульфатно-феррометрическим (визуальным), имеющим наиболее широкое применение в заводских лабораториях при контроле металлургического производства как для ускоренных, так и для маркировочных анализов [37—39] (см. стр. 173, 184);
- 2) персульфатно-феррометрическим, потенциометрическим (см. описание на стр. 190);
- 3) перманганатно-феррометрическим (для контрольных анализов, см. окисление хрома марганцевокислым калием в кислой среде на стр. 177 и последовательное определение хрома и ванадия из общей навески на стр. 212);
- 4) колориметрическим с дифенилкарбазидом (стр. 182, 191).

#### Определение содержания хрома персульфатно (-серебряным)-феррометрическим методом

(Сущность метода см на стр. 173 Общие указания см. на стр. 302 Приложений См. также определение содержания хрома и ванадия из одной навески на стр. 191).

##### *Необходимые реактивы*

1. Аммоний надсернистый (персульфат), ч. д. а., 20%-ный раствор. Готовят в количестве 2—3-дневной потребности.

2. Железо-(II)-аммониевая сернокислая соль (соль Мора), титрованный раствор; 60 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ч. д. а растворяют в 500 мл разбавленной (10% по объему)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем приливают еще 4,5 л такой же кислоты и хорошо перемешивают. Раствор хранят в склянке емкостью 6—7 л, закрытой резиновой пробкой, в одно отверстие которой вставляют сифонную трубку для наполнения бюретки этим раствором, а в другое от-

верстие — хлоркальциевую трубку с ватой. На конец хлоркальциевой трубки надевают резиновую грушу (см. также стр. 154 и рис. 15).

**Примечание.** При определении больших содержаний хрома концентрация раствора соли Мора может быть удвоена при условии удвоения концентрации раствора  $KMnO_4$  (см. ниже, Примечание).

3. Каллий марганцевоокислый (титрованный раствор). 4,75 г  $KMnO_4$ , ч. д. а. растворяют в стакане в 200 мл воды, наливая ее частями по 40—50 мл каждый раз хорошо перемешивая стеклянной палочкой. Дав отстояться раствору 2—3 мин (после прибавления каждой порции воды) осторожно сливают (декантируют) его через воронку со слоем стеклянной ваты в чистую склянку темного стекла емкостью 7—8 л. Если на дне стакана остались нерастворенные кристаллы  $KMnO_4$ , приливают еще 100 мл воды (тоже частями) до полного их растворения. Ополаскивают стакан водой, которую присоединяют к раствору в склянке. После этого приливают еще 4,8 л (или 4,7 л) воды, отмеряя ее цилиндром так, чтобы общий объем раствора составил 5 л, и, закрыв склянку стеклянной пробкой, очень тщательно перемешивают раствор.

Раствору дают отстояться в течение 8—10 дней (желательно в темном и прохладном месте) до полного оседания осадка  $MnO(OH)_2$ , образующегося в результате восстановления марганцевоокислого калия различными органическими и другими примесями, содержащимися в воде.

По истечении этого времени отстоявшийся раствор, не взмучивая осевшего осадка, переливают в другую склянку (тоже темного стекла) при помощи стеклянной сифонной трубки, конец которой не должен доходить на 1,5—2 см до дна склянки, в которой содержится раствор  $KMnO_4$  с осадком  $MnO(OH)_2$ . Вместо сифонирования раствор может быть отфильтрован (сдекантирован) через воронку, содержащую слой прокаленного асбеста. Склянка, в которую перелит раствор  $KMnO_4$ , должна быть тут же закрыта резиновой пробкой, в одно отверстие которой вставляют сифонную трубку с краном для наполнения этим раствором бюретки, а в другое отверстие вставляют хлоркальциевую трубку, содержащую вату; на конец хлоркальциевой трубки надевают резиновую грушу (или же в горло склянки вставляют нижний отросток специальной бюретки, через который она непосредственно наполняется раствором  $KMnO_4$ ; на отростке имеется припаянная шлифованная стеклянная пробка, которой закрывают горло склянки, тоже имеющее шлиф, см. рис. 15).

**Примечание.** В случае необходимости (при определении больших содержаний хрома) концентрация раствора  $KMnO_4$  может быть удвоена (см. выше, Примечание).

Титр раствора  $KMnO_4$  на хром ( $T_{Cr}$ ) устанавливают по трем навескам соответствующего стандартного образца (с. о.) сплава (стали и др.) с близким к анализируемому образцу содержанием хрома и других компонентов, особенно ванадия (см. стр. 302, п. 4, 6).

Для этого берут навески с о и, начиная с растворения и кончая титрованием избытка раствора соли Мора раствором  $KMnO_4$ , титр которого устанавливают, проводят весь процесс так, как описано ниже (см. Выполнение определения).

Титр раствора  $KMnO_4$  на хром ( $T_{Cr}$ ) вычисляют по формуле

$$T_{Cr} = \frac{C_{Cr} \% (с. о.) \cdot H}{[(V \cdot K) - V_1] \cdot 100},$$

где  $C_{Cr} \% (с. о.)$  — содержание хрома в стандартном образце (с. о.), %;

$H$  — навеска с. о., г;

$V$  — число мл раствора серноокислой закиси железа (соли Мора), включая избыток, прилитое для восстановления хромовой кислоты;

$V_1$  — число мл раствора  $KMnO_4$ , пошедшее на титрование избытка раствора соли закиси железа;

$K$  — соотношение (коэффициент) эквивалентных объемов растворов  $KMnO_4$  и соли закиси железа, расходуемых при взаимном (непосредственном) их титровании (см. ниже). Соотношение устанавливают ежедневно в процессе выполнения определения хрома.

Соотношение  $K$  устанавливают следующим путем. 20 мл раствора сернической соли закиси железа (соль Мора) наливают из бюретки в коническую колбу емкостью 500 мл, приливают 10—15 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и 100 мл свежедистиллированной холодной воды и тут же титруют раствором  $KMnO_4$  до момента появления устойчивой слабо-розовой окраски. Установку соотношения проводят три раза и находят среднее значение при условии хорошо совпавших результатов.

Величину  $K$  находят по формуле

$$K = \frac{K_{KMnO_4}}{V_{\text{соли Мора}}},$$

где  $K_{KMnO_4}$  — число мл раствора  $KMnO_4$ , пошедшее на титрование раствора соли закиси железа (соли Мора);  
 $V_{\text{соли Мора}}$  — число мл раствора сернической соли закиси железа (равно 20 мл).

Примечания:

1 При вычислении титра раствора  $KMnO_4$  на хром ( $T_{Cr}$ ) можно не пользоваться коэффициентом  $K$ . Для этого при установлении эквивалентных объемов растворов марганцевокислого калия и закисного сернического железа — аммония (соли Мора), идущих при непосредственном (взаимном) их титровании, наливают из бюретки в колбу емкостью 500 мл столько же мл раствора закисного сернического железа — аммония (соли Мора), сколько его приливают и к раствору стандартного образца при установке титра (см. выше) и к растворам анализируемых (производственных) образцов для восстановления хромовой кислоты, включая и необходимый избыток (обычно достаточно для этого 25—30 мл раствора соли Мора, см. стр. 188). Затем приливают 10—15 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и 150 мл воды и титруют раствором  $KMnO_4$  до момента появления устойчивой слабо-розовой окраски. Установление соотношения и в этом случае проводят три раза и при условии близкого совпадения результатов находят среднее значение числа мл раствора  $KMnO_4$  ( $V_0$ ), эквивалентное взятому числу мл раствора соли Мора (соответственно 25—30 мл). В этом случае титр раствора  $KMnO_4$  на хром ( $T_{Cr}$ ) вычисляют по формуле

$$T_{Cr} = \frac{Cr_{\%(\text{с.о.})} \cdot H}{(V_0 - V'_0) \cdot 100},$$

где  $Cr_{\%(\text{с.о.})}$  — см. стр. 185;

$H$  — см. стр. 185;

$V_0$  — число мл раствора марганцевокислого калия, эквивалентное числу мл раствора соли Мора, прилитого для восстановления хромовой кислоты, включая избыток (25—30 мл см. выше),

$V'_0$  — число мл раствора марганцевокислого калия, пошедшее на титрование избытка раствора соли Мора.

2. Установление соотношения эквивалентных объемов растворов  $KMnO_4$  и соли Мора (т. е. величины  $K$ ) можно проводить также и следующим способом. После того, как будет закончено титрование избытка соли Мора в анализируемом растворе (или в растворе стандартного образца), т. е. когда он окрасится в устойчивый слабо-розовый цвет, к нему приливают 20 мл раствора соли Мора и вновь титруют раствором  $KMnO_4$  до наступления такой же слабо-розовой устойчивой окраски. На основании полученных данных

находят значение  $K$  по приведенной выше формуле (стр. 186). Подобное титрование проводит также три раза для нахождения среднего значения.

Этот способ установки соотношения приближается к условиям титрования самого анализируемого раствора, так как проводится на фоне того же раствора. В этом случае также можно устанавливать соотношение эквивалентных объемов обоих растворов, не вычисляя коэффициента соотношения  $K$  (см. выше, Примечание 1).

4. Кислота азотная плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.

5. Кислота серная плотностью  $1,85 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.

6. Кислота соляная плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.

7. Кислота фосфорная плотностью  $1,7 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а.

8. Кислотная смесь сернофосфорнокислая. Эту смесь готовят двумя способами:

а) к  $760 \text{ мл}$  воды приливают тонкой струей при размешивании  $160 \text{ мл}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$  и после некоторого охлаждения приливают  $80 \text{ мл}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью  $1,7 \text{ г/см}^3$ . Далее смесь хорошо перемешивают;

б)  $100 \text{ г}$  фосфорнокислого натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в  $750 \text{ мл}$  воды; к полученному раствору приливают тонкой струей при размешивании  $330 \text{ мл}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ . Затем разбавляют раствор  $1 \text{ л}$  воды и хорошо перемешивают (взбалтывают).

9. Кислотная смесь сернофосфорноазотнокислая. К  $600 \text{ мл}$  воды приливают тонкой струей при размешивании  $160 \text{ мл}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ . После некоторого охлаждения приливают  $160 \text{ мл}$   $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ , затем приливают  $80 \text{ мл}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью  $1,7 \text{ г/см}^3$  и смесь хорошо перемешивают (взбалтывают).

10. Марганец сернокислый, ч. д. а.,  $5\%$ -ный раствор.

11. Натрий хлористый, ч. д. а.,  $1\%$ -ный раствор.

12. Натрий фосфорнокислый, ч. д. а., одно- или двузамещенный.

13. Серебро азотнокислое,  $0,5\%$ -ный раствор, подкисленный несколькими каплями  $\text{HNO}_3$  (хранят в склянке темного стекла).

#### Выполнение определения

(Общие указания см. на стр. 302 Приложений).

$0,2$ — $2 \text{ г}$  (см. ниже Примечание) средней пробы [1, 40] стали (чугуна) в виде мелких стружек растворяют в конической колбе емкостью  $500 \text{ мл}$  и покрытой часовым стеклом в  $20$ — $40 \text{ мл}$  сернофосфорнокислотной смеси (см. «Необходимые реактивы», п. 8, а и б, а также ниже Примечание 2). Если реакция протекает достаточно энергично, растворение вначале ведут без нагревания, а затем стакан нагревают на песчаной бане до прекращения процесса растворения.

#### Примечания:

1. При содержании хрома выше  $6$  и до  $10\%$  берут навеску  $0,3 \text{ г}$ ; при содержании хрома выше  $10\%$  навеску уменьшают до  $0,2 \text{ г}$  и растворяют ее в  $20$ — $25 \text{ мл}$  смеси кислот. Навеску стали с низким содержанием хрома ( $\sim 0,2\%$ ) увеличивают до  $2 \text{ г}$  и растворяют в  $40 \text{ мл}$  сернофосфорнокислотной смеси.

2. При содержании хрома ниже  $4\%$  — растворение навески можно проводить также в смеси трех кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (см. «Необходимые реактивы», п. 9).

В том случае, если навеска образца была растворена в сернофосфорнокислой смеси, к горячему раствору приливают затем частями всего  $3$ — $4 \text{ мл}$  разбавленной ( $1:1$ )  $\text{HNO}_3$  и ки-

пятят 3—4 мин для удаления бурых окислов азота  $\text{NO}_2$ . Сняв часовое стекло, выпаривают раствор до начала выделения паров  $\text{SO}_3$  для разложения всех карбидов<sup>1</sup>, при этом удаляется также и  $\text{HNO}_3$  (в этот период времени следует наблюдать за тем, чтобы не происходило выбросов жидкости из колбы).

Примечание. Продолжительное нагревание раствора после появления паров  $\text{SO}_3$  может привести к образованию труднорастворимых сульфатов хрома, что явится причиной получения заниженных результатов.

Охладив содержимое стакана, приливают осторожно 150—200 мл холодной воды, нагревают до кипения, прибавляют 3 мл 0,5%-ного раствора  $\text{AgNO}_3$ , затем приливают (частями) 15—20 мл 20%-ного раствора персульфата аммония, взбалтывают раствор и продолжают кипятить его до появления фиолетово-красной окраски марганцевой кислоты.

Примечание. Если анализируемый сплав марганца не содержит, то к раствору следует заранее прибавить около 0,1—0,2 мл 5%-ного раствора  $\text{MnSO}_4$ .

К полученному раствору приливают 5 мл 1%-ного раствора  $\text{NaCl}$  или 5 мл разбавленной (1:20)  $\text{HCl}$  и кипятят его 8—10 мин для разрушения  $\text{HMnO}_4$  (фиолетово-красная окраска должна полностью исчезнуть и раствор стать желтого цвета, возможно с оранжевым оттенком).

Если желтая окраска раствора окажется очень интенсивной, то содержимое колбы разбавляют 50—75 мл холодной (свежедистиллированной) воды.

К подготовленному описанным способом раствору образца сплава приливают из бюретки раствор сернистого закисного железа—аммония до полного исчезновения желтой окраски (раствор должен стать зеленого цвета) и сверх того приливают еще 5 мл этого раствора (обычно для этого достаточно бывает 25—30 мл).

Тщательно размешав содержимое колбы, титруют избыток раствора соли закиси железа раствором  $\text{KMnO}_4$  до момента наступления устойчивой слабо-розовой окраски (на фоне зеленой окраски ионов трехвалентного хрома окраска раствора в точке эквивалентности приобретает некоторый как бы «серый» оттенок).

Примечание. В присутствии ванадия устойчивая слабо-розовая (серая!) окраска наступает не сразу; появившаяся окраска может исчезнуть по истечении 20—30 сек. В этом случае титровать следует до тех пор, пока указанная окраска будет удерживаться в течение не менее 1,5—2 мин (при периодическом взбалтывании раствора). При этих же условиях устанавливают и титр раствора  $\text{KMnO}_4$  на марганец по стандартному образцу (см. стр. 176, 185).

---

<sup>1</sup> О разложении карбидов см. на стр. 172.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\%Cr = \frac{T_{Cr} [(V \cdot K) - V_1] \cdot 100}{H},$$

где  $V$  — число *мл* раствора закиси железа (соли Мора), включая избыток, прилитое для восстановления хромовой кислоты;

$V_1$  — число *мл* раствора  $KMnO_4$ , пошедшее на титрование избытка раствора сернокислой соли закиси железа (соли Мора);

$K$  — соотношение (коэффициент) эквивалентных объемов растворов  $KMnO_4$  и соли закиси железа, расходуемых при взаимном (непосредственном) их титровании (см. стр. 186);

$T_{Cr}$  — титр раствора  $KMnO_4$  на хром,  $г$  (см. стр. 185, 186);

$H$  — навеска образца,  $г$ .

Если установление соотношения эквивалентных объемов растворов марганцевокислого калия и соли Мора производится так, как описано в Примечании 1, на стр. 186 (т. е. без вычисления коэффициента соотношения —  $K$ ), то в этом случае содержание хрома находят по формуле

$$\%Cr = \frac{T_{Cr} (V_0 - V_1) \cdot 100}{H},$$

где  $V_0$  — число *мл* раствора марганцевокислого калия, эквивалентное числу *мл* раствора соли Мора, прилитого для восстановления хромовой кислоты (включая избыток);

$V_1$  — число *мл* раствора марганцевокислого калия, пошедшее на титрование избытка раствора соли Мора;

$T_{Cr}$  и  $H$  — см. выше.

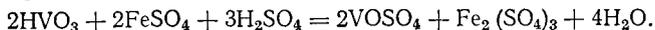
Примечание. В случае необходимости проверить, правильно ли проведено титрование (установление эквивалентной точки), его можно повторить в том же растворе. Для этого к оттитрованному раствору приливают из бюретки 5 *мл* раствора соли Мора, хорошо перемешивают и вновь титруют раствором  $KMnO_4$ . Вычисление содержания хрома проводят по общему числу *мл* раствора соли Мора и раствора  $KMnO_4$ , пошедших при первом и повторном титровании.

Допустимые расхождения в результатах определения хрома данным методом см. в табл. 9.

Титрование хромовой кислоты может быть проведено также потенциометрическим (см. стр. 190) или амперометрическим способами (см. стр. 176, 230, 238).

Примечание. Описанный метод дает возможность провести в том же растворе (после окончания определения в нем хрома) и определение содержания ванадия персульфатно-перманганатным методом. С этой целью к оттитрованному раствору сплава вновь приливают небольшое количество

(5—10 мл) раствора соли Мора для восстановления пятивалентного ванадия в четырехвалентный ( $\text{VO}_3^- \rightarrow \text{VO}^{2+}$ ):



Затем окисляют избыток соли Мора прибавлением раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при комнатной температуре с последующим размешиванием в течение 1—2 мин.  $\text{VO}^{2+}$  при этом на холоду не окисляется (см. стр. 198, 199); Далее титруют (окисляют) четырехвалентный ванадий раствором  $\text{KMnO}_4$  до устойчивой в течение 1,5—2 мин. слабо-розовой окраски:



Пошедшее на это титрование число мл раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует содержанию ванадия. Титрование может быть проведено потенциометрическим способом (см. стр. 204).

Для нахождения титра раствора  $\text{KMnO}_4$  на ванадий ( $T_V$ ) нужно титр этого раствора на хром ( $T_{\text{Cr}}$ ) (см. стр. 185) умножить на фактор 2,9388. (См. также «Последовательное определение хрома и ванадия из общей навески», стр. 212).

### Потенциометрический персульфатно-серебряный метод определения содержания хрома в отсутствии ванадия

Потенциометрический метод определения содержания хрома основан на приведенных выше процессах окисления хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в сернокислом растворе в хромовую кислоту ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  — персульфатом аммония в присутствии ионов серебра (см. стр. 173, 184).

Навеску образца для этого определения растворяют, как описано на стр. 187. Образовавшуюся в процессе окисления хрома марганцевую кислоту восстанавливают ( $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ) путем прибавления раствора хлористого натрия и кипячения до исчезновения фиолетово-красной окраски.

Раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают к нему разбавленную (1 : 4) серную кислоту (50 мл).

В полученном растворе сплава, содержащемся в стакане емкостью 500 мл, титруют хромовую кислоту раствором закисного сернокислого железа — аммония (соль Мора) потенциометрическим (компенсационным или некомпенсационным) методом, применяя платиновый (индикаторный) и насыщенный коллоидный (сравнительный) электроды.

Титрование некомпенсационным методом [1 (стр. 42—50, 314) ведут до резкого и устойчивого отклонения стрелки гальванометра. Титр раствора соли Мора на хром ( $T_{\text{Cr}}$ ) устанавливают по стандартному образцу, навеску которого растворяют так же, как и анализируемый сплав, и дальше ведут с ним все те же операции, включая потенциометрическое титрование хромовой кислоты. Числовое значение титра вычисляют обычным путем (см. стр. 185, 186).

## Определение содержания хрома перманганатно-феррометрическим методом (окисление хрома марганцевокислым калием в кислой среде)

(Сущность метода см. на стр. 177)

*Необходимый реактив* (дополнительно к реактивам, указанным на стр. 184) — калий марганцевокислый (2%-ный раствор) для окисления хрома.

### Выполнение определения

Растворение навески средней пробы анализируемого образца в смеси кислот и последующие операции (окисление азотной кислотой и разрушение карбидов) проводят так же, как описано при персульфатном методе (см. стр. 187).

Раствор в колбе емкостью 500 мл разбавляют горячей водой в количестве 100 мл, нагревают до кипения и приливают к нему для окисления  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  небольшими количествами 2%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$  до тех пор, пока не наступит устойчивая интенсивная фиолетово-красная окраска.

Раствор продолжают кипятить еще 5—8 мин (желательно до полного разложения избытка  $\text{KMnO}_4$ ), затем приливают к нему частями (по мере необходимости) 10—15 мл разбавленной (1:10)  $\text{HCl}$ , пока не растворится весь выпавший темно-бурый осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  и раствор не станет прозрачным, окрашенным в желтый цвет (возможно — с оранжевым оттенком). Раствор продолжают кипятить еще 5—7 мин для удаления хлора (это проверяют иодкрахмальной бумажкой), охлаждают его и разбавляют 150—200 мл холодной воды.

Дальнейшее выполнение анализа, начиная с прибавления к полученному раствору сплава из бюретки раствора соли Мора, взятого с избытком и кончая титрованием избытка соли Мора раствором  $\text{KMnO}_4$  и вычислением результатов, проводят, как описано при методе окисления хрома персульфатом аммония (см. стр. 188—189).

*Примечание.* Молибден, вольфрам и другие легирующие элементы не мешают определению хрома данным методом так же, как и при способе окисления хрома персульфатом аммония. Влияние V см. на стр. 176.

В присутствии ванадия и вольфрама раствор может окраситься в темно-коричневый цвет вследствие восстановления солью Мора образовавшейся ванадиевофосфоровольфрамовой гетерополиоксислоты. Это соединение при последующем титровании избытка соли Мора раствором  $\text{KMnO}_4$  вновь окисляется, вследствие чего не оказывает влияния на результаты анализа, поскольку оба процесса — восстановление и окисление гетерополиоксислоты взаимно компенсируются.

## Определение содержания хрома колориметрическим методом при помощи дифенилкарбазида

(Сущность метода см. на стр. 182)

*Необходимые приборы* (один из указанных ниже):

1. Фотоколориметр модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315).

2. Спектрофотометр модели СФ-4 (см. стр. 306).
3. Фотометр модели ФМ.
4. Колориметр типа Дюбоска (модель КОЛ-1).
5. Колориметрические градуированные цилиндры.

#### *Необходимые реактивы*

1. Аммоний надсернистый (персульфат), ч. д. а.
  2. Ацетон, ч. д. а.
  3. Перекись водорода (пергидроль), 30%-ный, ч. д. а.
  4. Дифенилкарбазид, ч. д. а. (0,1%-ный раствор), 0,1 г дифенилкарбазида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  растворяют на холоду в 10 мл ледяной уксусной кислоты (чистой, без гомологов) и прибавляют 90 мл этилового спирта. Следует применять свежеприготовленный раствор и держать его в склянке темного стекла. Раствор дифенилкарбазида (0,1%) может быть приготовлен также на ацетоне, разбавленном (1:1) водой.
  5. Калий марганцевоокислый, ч. д. а., 1%-ный раствор. 1 г  $\text{KMnO}_4$  растворяют в 100 мл воды.
  6. Калий двухромовоокислый х. ч. (мол. веса 294, 22). 0,2830 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , перекристаллизованного и высушенного при 150—160°С, растворяют в 50—60 мл воды (в мерной колбе емкостью 1 л), разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. 1 мл раствора соответствует 0,0001 г хрома. Раствор служит в качестве стандартного (исходного) для получения эталонного раствора, путем последующего его разбавления при колориметрировании раствора анализируемого сплава (см. Выполнение определения на стр. 194).
- В случае необходимости (при определении малых содержаний хрома) концентрация данного исходного раствора может быть уменьшена, например, в 10 раз (1 мл содержит 0,00001 г Cr) соответствующим разбавлением водой (например, 100 мл этого раствора разбавляют водой в мерной колбе до 1 л).
7. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
  8. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
  9. Кислота уксусная, ледяная, ч. д. а.
  10. Натрий углекислый, безводный, ч. д. а., 7,5%-ный раствор.
  11. Натрий серноокислый, ч. д. а.
  12. Спирт, этиловый, ч. д. а.

#### *Выполнение определения*

0,2 г средней пробы [1, 40] чугуна или стали в виде мелких стружек растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной (1:9)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в стакане или конической колбе емкостью 100 мл. По растворении навески (или при замедлении дальнейшего растворения) к раствору приливают по каплям  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> до прекращения вспенивания раствора, сопровождающегося выделением бурых окислов азота  $\text{NO}_2$  и далее продолжают нагревать (умеренно кипятить) до полного удаления бурых окислов; при этом в растворе не должно оставаться темного мелкого осадка неразложившихся карбидов. Если это наблюдается, то необходимо прибавить еще некоторое количество  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, или  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% или же кристаллического персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0,3—0,5 г) и продолжать нагревать до полного растворения карбидов.

К кипящему раствору приливают 2—3 мл (или больше) 1%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  до наступления заметной фиолетово-красной окраски для окисления хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в хромовую

192

кислоту<sup>1</sup> —  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и продолжают умеренно кипятить до полного разложения избытка марганцевокислого калия, в результате чего выпадает темно-бурый осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Раствор не должен иметь ни малейшего розового оттенка.

После этого к раствору приливают 15—20 мл холодной воды, охлаждают его и осторожно приливают при размешивании содержимого стакана 40 мл раствора (7,5%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для полного осаждения железа, марганца, никеля и др.; хром при этом остается в растворе в виде соли хромовой кислоты<sup>2</sup>  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . После этого раствор с осадком осторожно нагревают при 70—80°С в течение 10—15 мин для лучшего свертывания осадка. Охлажденный до комнатной температуры раствор сплава вместе с осадком переливают через воронку в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают стакан 2—3 раза небольшим количеством (по 5—6 мл) воды, присоединяя ее к раствору в мерной колбе и разбавляют раствор водой до метки. Содержимое колбы хорошо перемешивают, дают несколько отстояться осадку и затем отфильтровывают около 70—75 мл полученного раствора через сухой складчатый фильтр (лучше двойной), вложенный в сухую воронку. Фильтрат собирают в сухой стакан или в коническую колбу емкостью 100 мл.

При фильтровании необходимо следить, чтобы фильтрат был совершенно прозрачным; в случае, если он окажется несколько мутным, следует его вторично профильтровать или отбросить первую часть фильтрата.

Берут пипеткой (в зависимости от содержания хрома) 5, 10, 15 или 25 мл прозрачного фильтрата (что соответствует 0,01, 0,02, 0,03 и 0,05 г навески пробы сплава)<sup>3</sup>, сливают раствор в коническую колбу емкостью 100 мл и приливают к нему разбавленную (1:4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  небольшими количествами во избежание разбрызгивания раствора (из-за возможного обильного выделения углекислоты) до наступления кислой среды. Последнее можно контролировать, беря тонкой стеклянной палочкой, после прибавления каждой 5—6 капель кислоты и перемешивания, маленькие капли раствора и нанося их на синюю лакмусовую бумажку. Далее охлажденный до 18—20°С раствор переливают в градуированный колориметрический цилиндр со шкалой до 50 мл, ополаскивают колбу 3—4 раза небольшими количествами (по 3—4 мл)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,20—0,25N, присоединяя ее к раствору в цилиндре. Затем приливают 5 мл раствора дифенилкарбзида<sup>4</sup> разбавляют серной кислотой такой же

<sup>1</sup> Окисление хрома может быть проведено также персульфатом аммония в присутствии ионов серебра (см. стр. 173).

<sup>2</sup> О мешающем влиянии ванадия, молибдена, вольфрама и железа на колориметрическое определение хрома с дифенилкарбазидом — см. на стр. 183.

<sup>3</sup> Содержание хрома во взятой аликвотной части фильтрата не должно превышать 0,4 мг.

<sup>4</sup> Должен быть прибавлен избыток реактива (см. стр. 182).

концентрации до 50 мл, закрывают цилиндр пришлифованной пробкой и хорошо перемешивают жидкость. Раствор приобретает красно-фиолетовую окраску, интенсивность которой (светопоглощение) пропорциональна содержанию хрома.

Для приготовления эталонного раствора в другой такой же градуированный колориметрический цилиндр (одинакового диаметра и цвета стекла) наливают по 0,5 мл 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (см. выше) из расчета на каждый мл взятой из мерной колбы аликвотной части фильтрата (например, если взято 10 мл фильтрата, то приливают 5 мл 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), затем приливают 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2—0,25*N*, 5 мл раствора дифенилкарбазида, разбавляют содержимое цилиндра раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2—0,25*N* до 35—40 мл (по шкале цилиндра), хорошо перемешивают и после этого приливают из микробюретки емкостью 2—5 мл при частом размешивании стандартный (исходный) раствор двуххромовокислого калия до наступления окраски, одинаковой по интенсивности с окраской анализируемого раствора.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% \text{Cr} = \frac{T_{\text{Cr}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ан}} \cdot 100}{V_{\text{эт}} \cdot H},$$

где  $T_{\text{Cr}}$  — титр стандартного (исходного) раствора двуххромовокислого калия на хром, г;

$V_{\text{ст}}$  — число мл стандартного (исходного) раствора двуххромовокислого калия, прилитое для получения эталонного раствора (т. е. до наступления одинаковой интенсивности окраски с раствором сплава);

$V_{\text{ан}}$  — объем аликвотной части раствора анализируемого сплава, мл;

$V_{\text{эт}}$  — число мл эталонного раствора (по шкале колориметрического цилиндра), полученное в результате разбавления стандартного (исходного) раствора для уравнивания его окраски с анализируемым раствором;

$H$  — навеска пробы сплава (соответствующая взятой для колориметрирования аликвотной части раствора), г (см. стр. 193).

**Примечание.** Измерение интенсивности окраски (светопоглощение) раствора сплава может быть проведено и другими способами, в том числе на фотометре модели ФМ, спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306), фотоколориметре модели ФЭК-Н-57 или ФЭК-М (см. стр. 315) или в колориметре погружения модели КОЛ-1 [1 (стр. 50—56, 173—174)]. Калибровочные кривые, необходимые для нахождения содержания хрома при измерении светопоглощения на фотометре или на фотоколориметре, строят, пользуясь стандартными образцами с соблюдением всех условий, изложенных выше. Измерение проводят, применяя зеленые светофильтры (см стр 317).

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы хрома

Удельный вес . . . . .	7,2
Температура плавления . . . . .	1,800°C
Температура кипения . . . . .	2,327°C

Атомный вес хрома

и молекулярные веса его окислов<sup>1</sup>

Атомный вес Cr . . . . .	51,996
--------------------------	--------

Окислы	Молекулярный вес
CrO . . . . .	67,9954
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	151,9902
CrO <sub>3</sub> . . . . .	99,9942

Факторы для пересчета<sup>2</sup>:

Cr на Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,4614
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на Cr . . . . .	0,68425
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на CrO <sub>3</sub> . . . . .	1,3157
PbCrO <sub>4</sub> на Cr . . . . .	0,16091

Нормальные потенциалы  $E_0$  окислительно-восстановительных систем (пар), относящихся к определению содержания хрома

$$E_0 \frac{2\text{CO}_2 + 2e^-}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0,49 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+}{2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} = +1,36 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 4\text{H}^+}{\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}} = +0,56 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Cl}_2 + 2e^-}{2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{J}_2 + 2e^-}{2\text{J}^-} = +0,54 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = +1,52 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Fe}^{3+} + e^-}{\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+}{2\text{H}_2\text{O}} = +1,77 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{NO}_3^- + 2e^- + 3\text{H}^+}{\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}} = +0,94 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{BiO}_3^- + 2e^- + 4\text{H}^+}{\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}} = +1,80 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{инд. окис.} + e^-}{\text{инд. восст.}} = +1,08 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Ag}^{2+} + e^-}{\text{Ag}^+} = +1,98 \text{ в.}$$

(фенилантраниловая кислота)

$$E_0 \frac{\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+}{\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = +1,00 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^-}{2\text{SO}_4^{2-}} = +2,05 \text{ в.}$$

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов в табл. 3 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

Таблица 9

**Допустимые расхождения (отклонения) результатов  
при определении содержания хрома  
колориметрическим, персульфатно (-серебряным)-феррометрическим  
и перманганатно-феррометрическим методами (см. стр. 52)**

При содержании хрома, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)		
выше	до	колориметриче- ский метод	персульфатно- феррометрический метод (визуальный и потенциометриче- ский) методы	перманганатно- феррометрический метод
—	0,10	$\pm 0,005$	$\pm 0,008$	$\pm 0,006$
0,10	0,20	$\pm 0,009$	$\pm 0,010$	$\pm 0,008$
0,20	0,50	$\pm 0,012$	$\pm 0,015$	$\pm 0,010$
0,50	1,0	$\pm 0,015$	$\pm 0,020$	$\pm 0,015$
1,0	2,5	—	$\pm 0,030$	$\pm 0,020$
2,5	5,0	—	$\pm 0,045$	$\pm 0,030$
5,0	10,0	—	$\pm 0,070$	$\pm 0,050$
10,0	15,0	—	$\pm 0,10$	$\pm 0,075$
15,0	25,0	—	$\pm 0,15$	$\pm 0,10$
25,0	—	—	$\pm 0,175$	$\pm 0,15$

## Глава VII

### ВАНАДИЙ

Сефстрём в 1820 г. первым выделил соединения ванадия.  
Роско в 1867 г. первым получил металлический ванадий

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Ванадий блестяще-белый, очень твердый и хрупкий металл. Он является достаточно распространенным легирующим компонентом железных сплавов (сталей) и сочетается в них в большинстве случаев с хромом; содержание его (0,2—0,3%) обычно ниже содержания хрома. Быстрорежущие стали марок P18 и P9 содержат ванадий в пределах 1—2,5%.

Незначительные количества ванадия (сотые доли процента и ниже, приближаясь к «следам») могут встречаться в чугунах и сталях, где этот элемент попадает в них непосредственно из содержащих ванадий руд (керченские бурые железняки, уральские титаномагнетитовые руды) и других шихтовых материалов. Феррованадий содержит не менее 35—40% ванадия. Содержание ванадия в сталях некоторых марок приведено в табл. 2 Приложений.

#### 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

##### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ

Ванадий в железных сплавах и в сплавах на основе других металлов может содержаться в нескольких формах (фазовых состояниях):

- в виде твердого раствора в железе;
- в виде карбидов VC, V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>;
- в виде нитрида VN;
- в виде окиси V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На практике указанные формы ванадия определяют всегда совместно, т. е. определяют общее его содержание.

Карбиды ванадия [226] являются очень устойчивыми против разбавленных кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Вследствие этого в результате растворения навески (особенно если растворение проводить без доступа воздуха) практически весь ванадий может

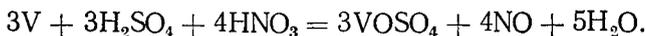
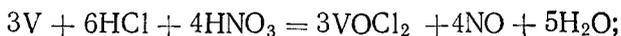
оказаться в нерастворимом остатке наряду с карбидами некоторых других элементов — Cr, W, Mo, Ti. В некоторых случаях при соответствующем содержании углерода и термической обработке стали это может быть использовано для количественного отделения ванадия от других сопутствующих элементов с целью определения его в этом остатке. Растворение (разложение) карбидов ванадия достигается окислением их концентрированной  $\text{HNO}_3$  или выпариванием с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  особенно в смеси с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и одновременным окислением надсернистым аммонием. Хорошие результаты получаются и при выпаривании раствора сплава с хлорной кислотой  $\text{HClO}_4$  (см. стр. 122, 172).

Ванадий подобно марганцу, хрому и молибдену обладает переменной валентностью. Его окислы следующие:  $\text{VO}$  (черный),  $\text{V}_2\text{O}_3$  (черный),  $\text{VO}_2$  (темно-синий) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (желто-красный).

В растворе он образует ионы  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  и др.  $\text{V}^{2+}$  весьма неустойчив на воздухе и быстро переходит в ион трехвалентного ванадия  $\text{V}^{3+}$ ; ион  $\text{V}^{3+}$  по некоторым реакциям подобен ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ; ион  $\text{V}^{\text{IV}}$  образует достаточно устойчивые в кислом растворе ванадил- и диванадил-ионы  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$ , окрашивающие раствор в синий цвет, по которому возможно обнаружить 0,1 мг ванадия в 1 мл раствора;  $\text{V}^{\text{V}}$  в щелочном растворе образует ионы  $\text{VO}_4^{3-}$  (ортованадат), а в кислом ионы  $\text{VO}_3^-$  (метаванадат). В кислом растворе ( $\text{pH} < 3$ ) имеются также ионы (катионы)  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{3+}$  и ионы различных полиметаванадатов  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{11}^{2-}$  и др.

Для определения ванадия важное значение имеет четырех- и пятивалентный ванадий; соединения двух-, трех- и четырехвалентного ванадия легко окисляются (особенно первые два), образуя ванадаты — соединения, устойчивые в растворах.

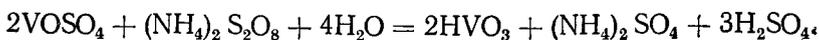
При растворении навески сплава в  $\text{HCl}$  или в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  ванадий переходит в раствор, окисляясь до четырехвалентного в виде соли хлористого ( $\text{VOCl}_2$ ) или сернокислого ( $\text{VOSO}_4$ ) ванадила, окрашивая раствор в синий цвет:



При действии сильных окислителей  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ванадил-ион  $\text{VO}^{2+}$  окисляется в ванадиевую кислоту ( $\text{HVO}_3$ ):



или



Окисление ванадия  $(E_0 \frac{VO_2^+ + e^- + 2H^+}{VO^{2+} + H_2O} = +1,00 \text{ в})$  раствором  $KMnO_4$   $(E_0 \frac{MnO_4 + 5e^- + 8H^+}{Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,52 \text{ в})$  можно

проводить на холоду (при комнатной температуре) или при нагревании. На холоду окисление протекает медленнее и его производят в тех случаях, когда необходимо предупредить одновременное окисление присутствующего в растворе хрома  $Cr^{3+}$   $(E_0 \frac{Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+}{2Cr^{3+} + 7H_2O} = +1,36 \text{ в})$ . При нагревании окисле-

ние  $VO^{2+}$  раствором  $KMnO_4$  протекает быстро, однако одновременно с ним окисляется и  $Cr^{3+}$  в  $Cr_2O_7^{2-}$  (см. определение хрома<sup>1</sup>, стр. 177). Поэтому окисление ванадия ( $VO^{2+}$ ) перманганатом при повышенной температуре проводят обычно в тех случаях, когда наряду с ванадием нужно перевести в высшую валентность и хром.

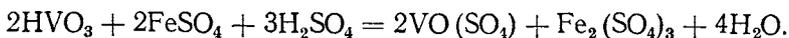
Ванадил-ионы так же, как и  $Cr^{3+}$ , не окисляются на холоду (при комнатной температуре) особенно в отсутствии ионов  $Ag^+$  раствором  $(NH_4)_2S_2O_8$   $(E_0 \frac{S_2O_8^{2-} + 2e^-}{2SO_4^{2-}} = +2,0 \text{ в})$  в  $NVO_3$  и  $H_2Cr_2O_7$ ; это достигается лишь при нагревании.

Примечание. В отличие от ионов  $VO^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  ионы двухвалентного железа  $Fe^{2+}$  полностью окисляются персульфатом аммония при комнатной температуре в трехвалентное железо ( $Fe^{3+}$ )

$(E_0 \frac{Fe^{3+} + e^-}{Fe^{2+}} = +0,77 \text{ в})$ . При этом ионы  $Ag^+$  в растворе должны отсутствовать, иначе возможно частичное окисление и других элементов (V, Cr, Mn).

Эти различия между ванадием и хромом (железом) в их способности окисляться перманганатом и персульфатом используются в соответствующих методах для определения содержания ванадия и хрома при их совместном присутствии в анализируемом растворе (см. стр. 212).

Пятивалентный ванадий (т. е. в виде анионов ванадиевой кислоты  $VO_3^-$ ) может быть восстановлен при комнатной температуре раствором соли закиси железа до четырехвалентного  $VO^{2+}$



Если одновременно в растворе содержится шестивалентный хром  $Cr_2O_7^{2-}$ , то при этих условиях он восстанавливается

<sup>1</sup> Все уравнения реакций, относящиеся к рассматриваемым здесь (и ниже) процессам, по отношению к хрому приведены в главе о хроме.

в трехвалентный  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается при этом в  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Примечание. Пятивалентный ванадий может быть восстановлен до четырехвалентного пропуская в кислый раствор сернистого газа  $\text{SO}_2$

Таким образом, у ванадия и хрома, а также у марганца и молибдена (см. стр. 142) наряду с различиями имеются и некоторые общие аналитические свойства, вытекающие из их способности в соответствующих условиях окисляться и восстанавливаться, что лежит в основе объемных методов определения этих элементов.

Из этого вытекает, что при известных условиях определению ванадия может мешать присутствие в растворе хрома (так же, как и ванадий, может мешать определению хрома см. стр. 174, 175, 179) и вместе с тем оба элемента при создании нужных условий можно определить в одном и том же растворе (см. стр. 212).

Из методов определения ванадия практическое применение получили лишь объемные окислительно-восстановительные методы и в более редких случаях — колориметрические методы. Весовые методы определения ванадия в условиях контроля металлургического производства имеют малое применение.

### Объемные окислительно-восстановительные методы

Эти методы основаны на окислении четырехвалентного ванадия ( $\text{VO}^{2+}$ ) в пятивалентный ( $\text{VO}_3^-$ ) раствором  $\text{KMnO}_4$  (*перманганатометрический метод*) или на восстановлении ( $\text{VO}_3^-$ ) соответственно в четырехвалентный ( $\text{VO}^{2+}$ ) раствором сернокислой соли закиси железа (*феррометрический метод*). Оба процесса проводят при комнатной температуре. Более низкие валентные состояния ванадия ( $\text{V}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$ ) для объемных методов определения используют редко. Так как ванадий в железных сплавах часто сочетается с хромом, возникает необходимость учитывать мешающее влияние этого элемента на определение ванадия, поскольку, как было уже отмечено, ванадий и хром при некоторых аналитических (химических) процессах ведут себя однозначно:

а) и  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  окисляются при нагревании соответственно в  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; одновременно как раствором  $\text{KMnO}_4$ , так и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;

б)  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  на холоду не окисляются;

в)  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  восстанавливаются при комнатной температуре раствором соли закиси железа соответственно в  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

Различие же проявляется в том, что  $\text{VO}^{2+}$  на холоду в кислом растворе окисляется раствором  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{VO}_3^-$ , а  $\text{Cr}^{3+}$  при

этих условиях практически не окисляется в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (однако при условии, если раствор  $\text{KMnO}_4$  введен лишь в незначительном избытке).

**Примечание.** Как было отмечено выше, двухвалентное железо окисляется на холоду раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , что и используют при определении ванадия в присутствии хрома (см. стр 199).

Из этого сопоставления вытекает, что окисление четырехвалентного ванадия ( $\text{VO}^{2+}$ ) раствором марганцевокислого калия (в том числе путем титрования) в присутствии трехвалентного хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) может быть проведено лишь на холоду (при комнатной температуре). Поскольку окисление  $\text{VO}^{2+}$  в этих условиях протекает медленно необходимо наблюдать затем, чтобы розовая окраска раствора, наступающая в конце окисления (титрования), была устойчивой в течение не менее 1,5—2 мин.

Из сказанного следует также, что для определения содержания ванадия представляется возможным и удобным использовать раствор после определения в нем содержания хрома (см. стр. 176, 189, 190), поскольку после обратного оттитрования раствором  $\text{KMnO}_4$  избытка раствора сернокислой соли закиси железа (которым в процессе определения хрома производят восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ , а при наличии ванадия, следовательно, и  $\text{VO}_3^-$  в  $\text{VO}^{2+}$ ) ванадий ( $\text{VO}^{2+}$ ) также окисляется (оттитровывается) раствором  $\text{KMnO}_4$  и будет находиться в растворе в пятивалентном состоянии ( $\text{VO}_3^-$ ), (в то время как хром останется трехвалентным).

Следовательно, для определения ванадия достаточно вновь восстановить  $\text{VO}_3^-$  в  $\text{VO}^{2+}$  раствором соли закиси железа (путем титрования) и на основе этого вычислить его содержание.

Восстановление  $\text{VO}_3^-$  раствором сернокислой соли закиси железа можно проводить обычным (визуальным) титрованием, применяя для этого в качестве окислительно-восстановительного индикатора, например, фенилантраниловую кислоту ( $E_0 \frac{\text{инд. окис.}}{\text{инд. восп.}} = +1,08$  в, см. стр. 175, 204, 213), или потенциометрическим способом (ст. стр. 204) и на этом основании вычислить содержание ванадия. Можно также прилить раствор соли закиси железа, не измеряя его объема в количестве, необходимом для полного восстановления  $\text{VO}_3^-$  и еще с некоторым избытком.

В этом последнем случае содержащийся теперь в растворе четырехвалентный ванадий можно титровать (окислить) раствором  $\text{KMnO}_4$  при комнатной температуре (в том числе и в присутствии  $\text{Cr}^{3+}$ , который титрованию не мешает).

Однако до титрования необходимо предварительно окислить двухвалентное железо, избыток которого был прибавлен для восстановления.

Это легко достигается прибавлением раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  к холодному (при комнатной температуре или ниже) анализируемому раствору, поскольку персульфат аммония при этих условиях и в отсутствии ионов  $\text{Ag}^+$ , как было сказано, окислит лишь  $\text{Fe}^{2+}$ -ионы и не воздействует на  $\text{VO}^{2+}$ - и  $\text{Cr}^{3+}$ -ионы.

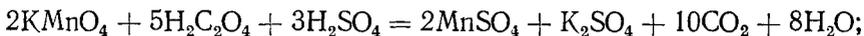
После такой подготовки раствора производят титрование  $\text{VO}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$  до наступления устойчивой в течение 1,5—2 мин слабо-розовой окраски (на фоне зеленой окраски трехвалентного хрома, если он содержится в сплаве, см. стр. 176) и вычисляют содержание ванадия. В этом случае в качестве индикатора также может быть применена фенилантраниловая кислота.

Титрование ванадия ( $\text{VO}^{2+}$ ) раствором  $\text{KMnO}_4$  может быть проведено потенциометрическим способом, которому не мешает трехвалентный хром  $\text{Cr}^{3+}$  [1 (стр. 42, 314 и 317)].

Наряду с изложенной схемой объемного метода, по которой ванадий определяется после нахождения на содержания хрома, следует указать и на другую схему, по которой ванадий определяют до нахождения хрома (перманганатно-феррометрический метод, см. стр. 212).

Схема этого метода основана на том, что в результате растворения навески образца в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с последующим окислением азотной кислотой хром в полученном растворе находится в трехвалентном  $\text{Cr}^{3+}$ , а ванадий в четырехвалентном ( $\text{VO}^{2+}$ ) состоянии. Затем в хорошо охлажденном растворе (15—18° С)  $\text{VO}^{2+}$  окисляют небольшим избытком раствора  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{VO}_3^-$  (см. стр. 214). Трехвалентный хром, как было отмечено, при этом не окисляется.

Прибавленный избыток раствора  $\text{KMnO}_4$  далее разрушают (тоже в холодном растворе) соответствующим восстановителем, который при этом не должен взаимодействовать с  $\text{VO}_3^-$  — например,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{KNO}_2$ :



Следует наблюдать за тем, чтобы восстановление избытка  $\text{KMnO}_4$  было проведено тщательно — до полного исчезновения розовой окраски.

При восстановлении избытка  $\text{KMnO}_4$  азотистокислым калием  $\text{KNO}_2$  к анализируемому раствору перед титрованием необходимо прибавить мочевины  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  для разрушения, в свою очередь введенного избытка  $\text{KNO}_2$  (ионов  $\text{NO}_2^-$ ), в результате чего выделяются двуокись углерода и азот:



В подготовленном таким путем анализируемом растворе, содержащем трехвалентный хром и ванадиевую кислоту  $\text{HVO}_3$

(пятивалентный ванадий), последнюю восстанавливают титрованным раствором сернокислой соли двухвалентного железа (соли Мора). Так как процесс восстановления  $\text{HVO}_3$  раствором  $\text{FeSO}_4$  не сопровождается каким-либо внешним эффектом, применяют окислительно-восстановительный индикатор, окислительный потенциал которого меньше окислительного потенциала системы  $\text{VO}_2^+ + e^-/\text{VO}^{2+}$  ( $E_0 = +1,2$  в при соответствующем рН раствора) и выше окислительного потенциала пары  $\text{Fe}^{3+} + e^-/\text{Fe}^{2+}$  ( $E_0 = +0,77$  в).

Одним из таких индикаторов является упомянутая выше фенилантраниловая кислота  $E_0 = +1,08$  в (см. Примечание на стр. 175; 204, 213). Этот индикатор имеет малиново-красный цвет в окисленном состоянии и зеленый — в восстановленном. Таким образом, под влиянием  $\text{VO}_3^-$ , окислительный потенциал которого выше индикатора, после прибавления раствора фенилантраниловой кислоты к анализируемому раствору индикатор должен перейти в окисленную форму и окрасить раствор в малиново-красный цвет.

#### Примечания:

1. Появление малиново-красной окраски может служить качественным указанием на присутствие в растворе ванадия при условии, что предшествовавшая этому операция разрушения избытка  $\text{KMnO}_4$  была проведена правильно (т. е. полностью). в противном случае окисление индикатора могло быть вызвано оставшимся в растворе  $\text{KMnO}_4$  ( $E_0 = +1,52$  в).

2. На окисление индикатора расходуется некоторое количество пятивалентного ванадия, который при этом восстанавливается в четырехвалентный и, таким образом, не принимает участия при последующем восстановлении ванадиевой кислоты раствором соли закиси железа. Однако это не отражается на результатах определения ванадия, поскольку эквивалентное количество раствора соли закиси железа потребуется для восстановления окисленной формы индикатора, вследствие чего достигается взаимная компенсация.

В процессе титрования (восстановления)  $\text{HVO}_3$  раствором  $\text{FeSO}_4$  малиново-красный цвет раствора в эквивалентной точке титрования переходит в зеленый цвет, что и указывает на конец восстановления  $\text{HVO}_3$ . На основании этого и вычисляют содержание ванадия в анализируемом образце.

Подобно рассмотренной выше (стр. 189) схеме метода определения содержания ванадия, по которой его проводят в том же растворе, где до этого был определен хром, также и при данной схеме метода, после определения содержания ванадия в том же растворе можно определить и содержание хрома.

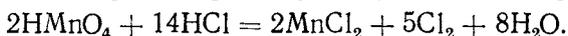
Для этого необходимо будет теперь окислить как хром ( $\text{Cr}^{3+}$ ), так и ванадий ( $\text{VO}^{2+}$ ), восстановленный в результате проведенного титрования раствором  $\text{FeSO}_4$ , соответственно в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{VO}_3^-$ . Окисление производят раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии  $\text{Ag}^+$ , при нагревании.

Одновременно с  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{VO}^{2+}$  окисляется также содержащийся в растворе  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$  (стр. 146), вследствие чего раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет, что указывает

на закончившееся окисление и  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , поскольку их окислительные потенциалы ( $E_0$ ) меньше потенциала пары

$$\frac{\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = +1,52 \text{ в.}$$

Марганцевую кислоту разрушают прибавлением небольшого количества разбавленной (1:3)  $\text{HCl}$  или раствора  $\text{NaCl}$  с одновременным кипячением до исчезновения розовой окраски и продолжают нагревать раствор до удаления хлора:



Раствор сплава, окрашенный хромовой кислотой в желтый цвет (возможно с оранжевым оттенком), охлаждают, прибавляют 2—3 капли раствора индикатора-фенилантраниловой кислоты и некоторое время (1—1,5 мин) взбалтывают. Анализируемый раствор при этом окрашивается в малиново-красный цвет вследствие перехода индикатора в окисленную форму (см. Примечание 1, стр. 203). Полученные хромовую и ванадиевую кислоты титруют раствором соли закиси железа до появления зеленой окраски (см. Примечание 2 на стр. 203). Поскольку нормальный окислительный потенциал хромовой кислоты больше, чем у ванадиевой кислоты, то в этом случае окисление индикатора произойдет за счет первой, однако по указанной причине это не отразится на результатах определения хрома.

В процессе титрования первой восстанавливается  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $E_0 = +1,36 \text{ в}$ ), затем  $\text{HVO}_3$  ( $E_0 = +1,2 \text{ в}$  при соответствующем рН раствора) и лишь после этого восстанавливается сам индикатор ( $E_0 = +1,08 \text{ в}$ ), окрашивая раствор в зеленый цвет.

Пошедшее при этом титровании число *мл* раствора соли закиси железа потребовалось в данном случае на восстановление хромовой и ванадиевой кислот: вычтя из этого количества число *мл* этого же раствора соли закиси железа, которое пошло на титрование одной ванадиевой кислоты (см. выше, стр. 203), по разности находят число *мл* раствора соли закиси железа, которое пошло на титрование хромовой кислоты, и вычисляя содержание хрома.

Выше были рассмотрены схемы двух методов объемного определения содержания ванадия; в обоих случаях это определение могло сочетаться с последовательным определением в том же растворе содержания и хрома.

Как уже было сказано, при определении содержания ванадия по второму методу применяют окислительно-восстановительный индикатор-фенилантраниловую кислоту (см. стр. 175, 201 и ниже Примечание). В обоих методах можно применить также потенциометрическое и амперометрическое титрование ванадия (и хрома) [1 (стр. 42 и 314), 227—229].

Примечание. Фенилантраниловая (дифениламин-2-карбоновая) кислота  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ) относится к числу обратимых окислительно-восстановитель-

ных индикаторов. Этот индикатор был предложен А. В. Кирсановым и В. М. Черкасовым [230] совместно с В. С. Сырокомским и В. В. Степиным [231]. Фенилантраниловая кислота была предложена названными исследователями в качестве индикатора для нового окислительно-восстановительного метода анализа, разработанного проф. В. С. Сырокомским и его сотрудниками и известного под названием «ванадатометрия» [26]. Фенилантраниловая кислота является одним из изомеров N-фениламинобензойных кислот. Ее нормальный окислительный потенциал  $E_0 = +1,08$  в, превышающий потенциал окислительно-восстановительных индикаторов дефениламина (+ 0,76 в) и дифениламиносульфокислоты (+ 0,83 в) и лишь несколько ниже нормального потенциала фенантролина (+ 1,14 в). Фенилантраниловая кислота в окисленной форме окрашена в малиново-красный с фиолетовым оттенком цвет и сообщает эту окраску раствору под действием малейшего избытка окислителя, нормальный окислительный потенциал которого соответственно выше потенциала индикатора.

В восстановленной форме фенилантраниловая кислота имеет зеленый цвет; таким образом, под действием восстановителей окисленная форма индикатора переходит в восстановленную, вследствие чего раствор изменяет свой цвет в конечной точке титрования из малиново-красного в зеленый. Сам индикатор при действии на него некоторых окислителей особенно при комнатной температуре, не разрушается<sup>1</sup>. Фенилантраниловую кислоту можно применять как в сернокислых, так и в солянокислых и фосфорнокислых растворах.

Все сказанное характеризует эту кислоту как весьма удобный индикатор для целого ряда объемных окислительно-восстановительных методов анализа.

Фенилантраниловую кислоту можно применять как при титровании окислителями ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Ce^{IV}$ ), так и восстановителями ( $FeSO_4$ ).

Применение фенилантраниловой кислоты (как и других окислительно-восстановительных индикаторов с соответствующим окислительным потенциалом, например дифениламиносульфокислоты) дает возможность при титровании (восстановлении) раствором соли двухвалентного железа проводить прямое определение марганца ( $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ), хрома ( $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$ ), ванадия ( $VO_3^- \rightarrow VO^{2+}$ ) и др.

## Весовые методы

Ванадий ( $VO_3^-$ ) может быть осажден в виде некоторых труднорастворимых соединений, например в виде бесцветного метаванадата аммония  $NH_4VO_3$  и метаванадата ртути  $HgVO_3$  желтого цвета, в виде комплексного соединения с купферроном  $C_6H_5N \cdot NO \cdot ONH_4$  (красного цвета) или с оксихинолином  $C_9H_6N \cdot OH$ , в виде  $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$  (желтого цвета).

Все эти соединения после прокаливания ( $900-950^\circ C$ ) образуют пятиокись ванадия  $V_2O_5$  оранжево-красного цвета, которую взвешивают.

Оксихинолинат ванадия вместо прокаливания может быть высушен при температуре около  $195^\circ C$  (не выше) и взвешен, как  $V_2O_3(C_9H_6 \cdot ON)_4$ . Этот способ является более точным по сравнению с прокаливанием осадка. Ванадий можно осадить также в виде свинцовой  $Pb_3(VO_4)_2$  или бариевой  $Ba(VO_3)_2$  со-

<sup>1</sup> Индикатор полностью разлагается при кипячении раствора с персульфатом аммония (см. стр. 216).

лей соответственно — желтого и светло-желтого цвета и взвесить после прокаливания (при этом  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  переходит в  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ).

Однако все эти методы [8, 32] требуют отделения ванадия от ряда других сопутствующих элементов, мешающих осаждению ванадия, что занимает много времени. Вследствие этого применение весовых методов определения ванадия в условиях контроля производства практически используются редко.

### Колориметрические методы

Для колориметрического определения содержания ванадия (преимущественно небольших его содержаний) имеется несколько методов [4, 8, 10, 15, 17, 18, 23, 30, 34, 35, 36, 125], основанных на образовании им с некоторыми неорганическими и органическими реактивами окрашенных соединений, а также на измерении оптической плотности раствора самого ванадата (см. стр. 209).

#### *Определение ванадия с $\text{H}_2\text{O}_2$*

Этот метод может быть отнесен к наиболее старым. Ванадий (пятивалентный) присоединяет в кислой среде молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образуя надванадиевую кислоту  $\text{HVO}_2(\text{O}_2)$  или, иначе,  $\text{HVO}_4$  (или комплексное соединение  $\text{H}_3\text{VO}_2(\text{O}_3)$ ), окрашенную в красно-оранжевый (при повышенных концентрациях — в красно-вишневый, при малых — в розовый) цвет. Чувствительность метода 0,02 мг ванадия в 50 мл раствора. Образующееся окрашенное соединение ванадия не экстрагируется эфиром, в отличие от хромовой и надхромовой кислоты. Для измерения интенсивности окраски (светопоглощения) раствора можно пользоваться визуальными (фотометром типа ФМ, колориметром типа Дюбоска модели КОЛ-М1, серией окрашенных эталонов) и фотоэлектрическими приборами (спектрофотометром модели СФ-4, см. стр. 306, или фотоколориметром модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57, см. стр. 315). В последних двух случаях применяют светофильтр с областью пропускания 400—425 мкм и пользуются калибровочной кривой (см. стр. 317). При содержании титана, окрашивающего раствор в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в желтый цвет, следует пользоваться светофильтром с областью пропускания 550—570 мкм, так как при этом окрашенный комплекс титана  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  или  $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$  практически не поглощает свет.

Определению ванадия этим методом, кроме титана, мешают также молибден и железо. Прибавление к раствору фосфорной кислоты устраняет влияние железа, а прибавление фторида аммония устраняет влияние и железа и титана. При значительном избытке  $\text{H}_2\text{O}_2$  окраска раствора, вызванная ванадием, бледнеет.

## *Определение ванадия в виде гетерополикислоты*

Данный метод основан на образовании фосфорно-вольфрамованадиевой гетерополикислоты  $H_7[P(W_2O_7)(V_2O_6)_3]$ , которая восстанавливается хлористым оловом, в результате чего раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Светопоглощение окрашенных растворов подчиняется закону Ламберта — Бера. Чувствительность метода составляет 0,01—1 мг ванадия в 100 мл раствора.

Измерение интенсивности окраски раствора (светопоглощения) можно проводить визуальными и фотоколориметрическими методами (см. выше), применяя светофильтр с областью пропускания 610—650 мк (желто-зеленый).

Определению ванадия этим методом мешают: Cr > 3%; Ni > 5%; Co > 5%; Mo > 0,8%; Ti > 0,6%; Cu > 0,6%; As > 0,2%.

## *Ферроцианидный метод*

Этот метод основан на восстановлении в кислой среде  $VO_3^-$  в  $VO^{2+}$  ферроцианидами с образованием коллоидного раствора ферри- и ферроцианидов ванадия, окрашивающих раствор в зеленый цвет.

## *Купферроновый метод*

Данный метод основан на образовании ванадием (при небольших его концентрациях) с купферроном в кислом ( $H_2SO_4$ , HCl) растворе нерастворимого комплексного соединения, выпадающего в виде мути, окрашивающей раствор в красно-коричневый цвет (см. весовой купферроновый метод на стр. 205).

## *Оксихинолиновый метод*

При этом методе пользуются образованием комплексного соединения оксихинолината ванадия  $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$ , которое растворяется в ряде органических растворителей (хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле и др.) с интенсивной фиолетово-черной окраской.

Применение экстракции дает возможность повысить чувствительность колориметрических методов определения ванадия.

В литературе описывается и ряд других колориметрических методов определения ванадия [189].

Однако эти три последних метода (и некоторые другие колориметрические методы) связаны с предварительным отделением ряда других элементов, мешающих определению ванадия, что требует значительного времени и делает их практически неприемлемыми для целей контроля процессов и готовой продук-

ции металлургического производства. Они имеют применение для контрольных (арбитражных) анализов.

Укажем на некоторые способы отделения ванадия ( $\text{VO}_3^-$ ) от ряда других элементов [1 (стр. 93, 97, 102, 128, 284, 358, 359)]:

1) от элементов IV и V аналитических групп ванадий может быть отделен сероводородом в кислой среде; ванадий остается в виде ванадила  $\text{VO}^{2+}$  в растворе, окрашивая его в синий цвет, остальные же элементы этих групп выпадают в осадок в виде сульфидов, Вольфрам отделяется предварительно в виде вольфрамовой кислоты;

2) от элементов III и IV аналитических групп ванадий может быть отделен избытком сернистого аммония  $(\text{NH})_2\text{S}$ ; при этом ванадий остается в виде тиосоли  $\text{NH}_4\text{VS}_3$  в растворе, окрашивая его в вишнево-красный цвет; элементы же III и IV аналитических групп выпадают в осадок в виде сульфидов, а Al, Cr и Ti в виде гидратов. При последующем подкислении раствора (фильтрата) разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревании тиосоль ванадия разрушается и выпадает коричневый осадок  $\text{V}_2\text{S}_5$ ;

3) от Fe, Ti, Zr (Nb, Ta) ванадий может быть отделен сплавлением смеси этих элементов (их окислов и других соединений) с  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$  и последующим выщелачиванием плава водой; ванадий в виде  $\text{NaVO}_3$  переходит в раствор, остальные элементы в виде гидратов и др. выпадают в осадок;

4) от Mn, Fe, Ti, Zr, Ni, Co, Cu и U ванадий (вместе с Al) может быть отделен раствором NaOH (не содержащим  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );

5) от Fe, Mn, Ti, Zr, Ni и Co ванадий (вместе с Al и Cr) может быть отделен осаждением первых перекисью натрия (в щелочной среде);

6) от Cr, Mn, Ni, Al, Be ванадий может быть отделен в кислом ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl) растворе купферроном  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$ ; ванадий образует осадок желтого (с зеленым оттенком) цвета. Остальные перечисленные элементы осадка не образуют (см. стр. 205);

7) от Fe, Cr, Ni, Co, Mo, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi и др. ванадий может быть отделен электролизом с ртутным катодом; ванадий остается в электролите вместе с Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Be, Mg и др.;

8) от Fe (большой части его) ванадий может быть отделен экстракцией железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) эфиром в присутствии небольшого количества  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ванадий остается в водном растворе вместе с Cr, Ni, Co, Ti, Zr, Al, Cu, Pb, Cd; Bi (Mo; Te);

9) от Cr ванадий может быть отделен отгонкой хрома в виде хлористого хромилла  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Это достигается окислением  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CrO}_3$  хлорной кислотой  $\text{HClO}_4$  при нагревании с последующим прибавлением NaCl во время выделения паров этой кислоты (см. определение хрома, стр. 180);

10) от Mn, Ni, Co — ванадий может быть отделен окисью цинка; вместе с ним в осадок выпадают Fe, Cr, Al, Mo, Ti, Cu и др. [1 (стр. 102, 283—284)] (см. стр. 144);

11) отделение ванадия от некоторых элементов может быть проведено также хроматографическим методом [21, 232, 233].

Для определения содержания ванадия в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд методов спектрального анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное изложение практического выполнения определения содержания ванадия спектрофотометрическим методом (см. ниже) и последовательного определения в одном и том же растворе этого элемента перманганатно-феррометрическим и хрома-персульфатно- (серебряным)-феррометрическим полумикрометодами (стр. 212).

#### Спектрофотометрический метод определения ванадия при содержании его до 2—3%

(См «Общие указания» на стр. 302 Приложений.)

##### *Необходимые приборы*

Спектрофотометр модели СФ-4 (см. инструкцию по пользованию спектрофотометром на стр. 306).

##### *Необходимые реактивы*

1. Железо хлорное, ч. д. а., 3%-ный раствор в разбавленной (1 : 10) соляной кислоте.
2. Железо сернистое окисное, ч. д. а., 7,5%-ный раствор в разбавленной (1 : 10) серной кислоте.
3. Калий марганцевоокислый, ч. д. а. (1%-ный раствор).
4. Калий — натрий углекислый, безводный, ч. д. а.
5. Кислота азотная, ч. д. а., плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>.
6. Кислота серная, ч. д. а., плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>.
7. Кислота соляная, ч. д. а., плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>.
8. Купферрон (аммониевая соль нитрозобензилгидроксиламина), ч. д. а. (6%-ный раствор свежеприготовленный).

##### *Выполнение определения*

0,1—0,5 г сплава [40] (см. Примечания) растворяют в стакане (или в колбе) емкостью 250 мл в 30 мл HCl, плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> при умеренном нагревании на песчаной бане. По окончании реакции к горячему раствору приливают постепенно, небольшими количествами (по 0,2—0,3 мл), всего 3—6 мл HNO<sub>3</sub>, плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать до прекращения вспенивания и выделения бурых окислов азота.

##### *Примечания:*

1. Если в анализируемом сплаве содержание железа не превышает 5%, то к навеске добавляют небольшое количество (0,05—0,1 г) металлического железа, не содержащего ванадия, или же к полученному солянокислому ра-

створу сплава прибавляют соответствующее число *мл* (3—6) 3%-ного раствора хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  или 7-5%-ного раствора сульфата окиси железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

2. Содержание молибдена во взятой для анализа навеске сплава не должно превышать 3 *мг*, ниобия 2 *мг*.

К полученному раствору после его охлаждения до комнатной температуры приливают 10—20 *мл* (в зависимости от навески сплава) разбавленной (1 : 1) серной кислоты и выпаривают раствор до появления паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение 5 *мин*. Охладив стакан, приливают осторожно 50 *мл* холодной воды, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают и кипятят раствор в течение 10—15 *мин* (для разложения нитрозилсерной кислоты). После этого приливают еще 50 *мл* воды (горячей) и продолжают кипятить 5 *мин* до полного растворения солей (в осадке может оказаться кремневая, вольфрамовая кислоты и другие нерастворимые соединения, которые следует отфильтровать и промыть горячей водой).

Охладив раствор (фильтрат) до комнатной температуры, приливают к нему по каплям при размешивании 1%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$  до наступления устойчивой в течение 2—3 *мин* слабо-розовой окраски, указывающей на закончившееся окисление четырехвалентного ванадия в пятивалентный (ванадиевую кислоту).

К холодному раствору прибавляют небольшое количество бумажной массы и осаждают ванадий ( $\text{VO}_3^-$ ) совместно с другими элементами (Fe, Ti, Mo, Zr, Nb, Ta) 6%-ным раствором купферрона (аммониевая соль нитрозофенилгидроксиламина), который приливают тонкой струей при помешивании до появления белой мути, растворяющейся при помешивании раствора сплава (см. стр. 205).

Выпавший осадок после некоторого стояния для лучшей коагуляции переносят на фильтр и промывают 5%-ным холодным раствором серной кислоты, к которому прибавляют 5—10 *мл* 6%-ного раствора купферрона.

Промытый осадок помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, не допуская разбрызгивания жидкости, затем постепенно озоляют фильтр, сжигают органический остаток и прокаливают при 800—850° С в течение 15—20 *мин*. Полученный остаток, содержащий пятиокись ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  и окислы других элементов, сплавляют с 6—8 *г* углекислого калия — натрия в течение 20—25 *мин* при 850—900° С, накрыв тигель крышкой.

Остывший плав выщелачивают (в стакане емкостью 300 *мл*) в 100 *мл* горячей воды при размешивании до полного разложения плава и затем отфильтровывают раствор через плотный фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 250 *мл*. В случае необходимости емкость применяемой колбы может быть меньшей или большей с целью усиления или ослабления

концентрации раствора при его спектрофотометрировании. Осадок в стакане и на фильтре промывают 8—10 раз холодной водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе, затем разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

Кроме ванадия, в растворе может содержаться также молибден и другие элементы. Измерение оптической плотности раствора проводят на спектрофотометре с водородной лампой при длине волн 270 мкм (ультрафиолетовая область) в кюветах из оптического кварца для толщины слоя раствора, равной 10 мм.

Содержание ванадия находят по калибровочной кривой, которую строят на растворах стандартного образца сплава той же марки. Для этого заранее берут различные навески данного стандартного образца с таким расчетом, чтобы они соответствовали различному содержанию ванадия в диапазоне тех его концентраций, которые будут определяться в анализируемых сплавах, включая крайние (от — до) и два-три промежуточных содержания, например 0,05%; 0,1%; 0,15% и 0,2% (см. стр. 317). Взятые навески стандартного образца (с. о.) растворяют и проводят их через все аналитические процессы точно в тех же условиях, как и навеску анализируемого сплава. Измеряют «оптическую» плотность каждого полученного раствора с. о. в кюветах для такой же толщины оптического слоя раствора (10 мм) и по полученным данным строят калибровочную кривую (см. стр. 317).

Калибровочную кривую следует строить для каждой марки сплава (или нескольких, близких по химическому составу сплавов) и для соответствующей его навески (т. е. постоянно применяемой в данной лаборатории стандартной навески при определении ванадия в этих сплавах).

При построении калибровочной кривой необходимо учитывать не номинальную, а фактическую толщину оптического слоя раствора, даваемую каждой отдельной кюветой (указана в аттестате спектрофотометра). Для получения «нулевого раствора», требующегося для установки стрелки миллиамперметра на нуль, проводят одновременно с анализом исследуемого сплава, «холостой» опыт, применяя для этого все те же реактивы и в тех же количествах, в том числе и углекислый калий — натрий (см. ниже Примечание 2).

Чувствительность данного метода определения содержания ванадия составляет 0,5 мгк/мл при толщине оптического слоя раствора в кювете 10 мм.

Примечания:

1. Определению содержания ванадия описанным методом не мешают Ni, Co, Cr, Ti, Zr, W, Re.

2. «Нулевым» раствором может служить раствор 2,5 г углекислого калия — натрия в 100 мл воды

## Определение содержания ванадия перманганатно-феррометрическим и хрома — персульфатно (-серебряным)-феррометрическим полумикрометодом (из общей навески)

(Сущность метода см. на стр. 198—205. Общие указания см. на стр. 302 Приложений)

### Необходимые реактивы

1 Аммоний надсерникоксильный (персульфат), ч. д. а., 10%-ный раствор (готовят в количестве (2—3-дневной потребности)).

2 Железо (закисное) — аммониевая серноокислая соль (соль Мора), раствор 0,02-н.: 7,8 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл разбавленной (5:95)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , переливают раствор в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Титр раствора на ванадий ( $T_V$ ) и на хром ( $T_{Cr}$ ) устанавливают по стандартным образцам (с. о.) в тех же условиях, при которых ведут определение содержания этих элементов в анализируемых образцах (см. ниже Выполнение определения стр. 213) Стандартные образцы следует применять с содержанием ванадия и хрома, а также других элементов, близким к содержанию их в анализируемых образцах (см. Общие указания на стр. 302 п. 4 б) Приложений и ниже Примечание на стр. 214).

Титр раствора соли Мора на ванадий ( $T_V$ ) вычисляют по формуле

$$T_V = \frac{V_{\%(\text{с.о.})} \cdot H}{V_0 \cdot 100},$$

где  $V_{\%(\text{с.о.})}$  — содержание ванадия в стандартном образце, %;

$H$  — навеска с. о., г;

$V_0$  — число мл раствора соли Мора, пошедшее на титрование ванадия.

Титр того же раствора соли Мора на хром ( $T_{Cr}$ ) устанавливают в тех же условиях, в которых определяют хром (см. стр. 215), и вычисляют аналогичным же путем, как и титр на ванадий; для этого пользуются обычно тем же раствором с. о., содержащим хром, по которому был установлен титр на ванадий, и находят разность между числом мл раствора соли Мора, пошедших на титрование суммы хрома и ванадия и на титрование одного ванадия Отсюда

$$T_{Cr} = \frac{Cr_{\%(\text{с.о.})} \cdot H}{(V'_0 - V_0) \cdot 100},$$

где  $Cr_{\%(\text{с.о.})}$  — содержание хрома в с. о., %;

$H$  — навеска с. о., г;

$V'_0$  — число мл раствора соли Мора, пошедшего на титрование суммы хрома и ванадия;

$V_0$  — число мл раствора соли Мора, пошедшего на титрование одного ванадия (см. выше вычисление титра на ванадий).

3. Йодокрахмальная индикаторная бумага

4. Калий азотноокислый, ч. д. а.

5. Калий азотистоокислый, ч. д. а. (3%-ный раствор)

6. Калий марганцевоокислый, ч. д. а. (0,5%-ный раствор).

7. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

8. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

9. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

10. Кислота фосфорная плотностью 1,70 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

11. Смесь серной и фосфорной кислот.

К 500 мл воды приливают тонкой струей при размешивании,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> в количестве 160 мл, дают раствору несколько остыть и за-

тем приливают к нему 120 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>. Далее разбавляют его водой до 1 л и перемешивают.

12 Кислота шавелевая кристаллическая, ч. д. а. (4%-ный раствор).

13. Кислота фенилантрапиловая  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (дефиниламин-2-карбоновая кислота) в качестве индикатора 0,2 г фенилантрапиловой кислоты растворяют при нагревании в 100 мл 0,2% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

14. Мочевина  $\text{CH}_4\text{ON}_2$ , ч. д. а.

15. Натрий хлористый, ч. д. а. (1%-ный раствор).

16. Натрий фтористый, ч. д. а.

17. Серебро серноокисное, 0,15%-ный раствор.

#### Выполнения определения

(См. Общие указания на стр. 302 Приложений).

### Определение содержания ванадия

0,05—0,1 г средней пробы стали [1, 40] в виде мелких стружек помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл и растворяют ее в смеси кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при умеренном нагревании на песчаной бане (колбу покрывают часовым стеклом).

По окончании растворения навески, о чем судят по прекращению выделения пузырьков газа водорода, к горячему раствору приливают 0,5—1 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать для разрушения карбидов и нитридов ванадия, хрома, вольфрама и других элементов.

*Примечание.* Содержащийся в сплаве вольфрам при растворении навески в указанной смеси кислот, включающей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , не выпадает в осадок в виде  $\text{H}_2\text{WO}_4$  вследствие образования комплексного соединения (гетерополи-кислоты) состава  $\text{H}_7\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Подобное же действие оказывает и фтористоводородная кислота  $\text{HF}$  (см. определение содержания вольфрама, стр. 275), образуя растворимую фторовольфрамовую кислоту  $\text{H}_2[\text{WO}_2(\text{F})_4]$ .

Если темный порошкообразный осадок карбидов в результате окисления азотной кислотой не разложился, то приливают еще несколько капель  $\text{HNO}_3$ , затем добавляют 2—3 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> и выпаривают содержимое колбы до начала появления белых паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение не больше 2—3 мин<sup>1</sup>. Обычно карбиды и нитриды при этом растворяются. При наличии весьма стойких карбидов, трудно поддающихся полному разложению, к содержимому колбы в период выделения белых паров  $\text{SO}_3$  следует время от времени добавлять (осторожно — небольшими количествами по 0,1—0,2 г) сухой надсерноокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  или азотнокислый калий  $\text{KNO}_3$ , продолжая после этого нагревать колбу еще 2—3 мин. В результате такой обработки карбиды (нитриды) разлагаются и в растворе (на дне колбы) больше не наблюдается темноокрашенного осадка.

Совершенно прозрачный раствор сплава хорошо охлаждают на воздухе, затем под струей воды, осторожно приливают к нему

<sup>1</sup> Продолжительное нагревание при выделении паров  $\text{SO}_3$  может привести к образованию труднорастворимых солей хрома, что повлечет за собой ошибку в определении этого элемента (см. стр. 188).

частями (всего 10—15 мл) холодной воды, каждый раз взбалтывая содержимое колбы, и затем полученный раствор вновь хорошо охлаждают до 15—20° С.

К холодному раствору в колбе приливают по каплям 0,5%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ , взбалтывая каждый раз содержимое колбы до наступления устойчивой в течение 2—3 мин слабой фиолетово-красной (розовой) окраски.

#### Примечания:

1. Следует иметь в виду, что большой избыток  $\text{KMnO}_4$  может вызвать частичное окисление  $\text{Cr}^{3+}$ .

2. В присутствии вольфрама ванадий образует с ним устойчивые комплексные соединения и может не взаимодействовать с перманганатом, оставаясь в четырехвалентном состоянии, вследствие этого при последующем титровании ванадия раствором соли Мора соответствующее количество его, вошедшее в комплекс, не будет участвовать в реакции и результаты анализа окажутся заниженными. Для устранения ошибки титр раствора соли Мора на ванадий необходимо устанавливать по стандартному образцу стали такого же химического состава, особенно по содержанию вольфрама [235] (см. стр. 207).

К окрашенному раствору в колбе прибавляют затем по каплям 0,5%-ный раствор  $\text{KNO}_2$  для восстановления избытка  $\text{KMnO}_4$  до момента исчезновения розовой окраски (раствор может стать слегка окрашенным в зеленый цвет ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) и еще 2—3 капли в избыток. К раствору тут же добавляют 2—3 г мочевины, взбалтывают, и затем дают ему стоять 5—6 мин. Мочевина может быть заменена 10%-ным раствором сульфаминовой кислоты в количестве 4—5 мл.

Примечание. Для облегчения наблюдения изменения окраски раствора в процессе последующего титрования раствором соли закиси железа, особенно в момент перехода малиново-красной окраски индикатора-фенилантрапиновой кислоты в зеленую, к анализируемому раствору рекомендуется добавить одновременно с мочевиной 0,2—0,3 г  $\text{NaF}$ , который связывает ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в прочный бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

Восстановление избытка  $\text{KMnO}_4$  можно проводить 4%-ным раствором шавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , прибавляя ее к холодному раствору вначале по каплям, при взбалтывании содержимого колбы до исчезновения розовой окраски, а затем 1—2 капли в избыток. Прежде чем прилить каждую следующую каплю раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , следует подождать несколько секунд, чтобы убедиться, имеется ли еще розовая окраска. При замен  $\text{KNO}_2$  раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  мочевины добавлять не следует.

К подготовленному таким путем раствору приливают 10—15 мл воды, 2—3 капли раствора фенилантрапиновой кислоты и хорошо перемешивают осторожным взбалтыванием колбы в течение около 1—1,5 мин, в результате чего в случае присутствия ванадия ( $\text{VO}_3^-$ )—раствор в колбе окрашивается в малиново-красный цвет (см. Примечание на стр. 203). Далее дают раствору постоять еще в течение 2—3 мин.

Полученный окрашенный раствор титруют 0,02-н. раствором соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$  (из бюретки емкостью 2—5 мл в

зависимости от содержания ванадия), хорошо взбалтывая раствор до момента перехода малиново-красной окраски в чисто-зеленую.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\% V = \frac{v \cdot T_V \cdot 100}{H},$$

где  $v$  — число мл раствора закисного серноокислого железа, пошедшего на титрование ванадиевой кислоты;

$T_V$  — титр раствора соли закиси железа на ванадий,  $g$  (см. стр. 212);

$H$  — навеска образца,  $g$ .

Титрование ванадия может быть проведено фотоколориметрическим [236] или потенциометрическими методами (см. стр. 204).

#### Определение содержания хрома (см. стр. 173, 175, 184)

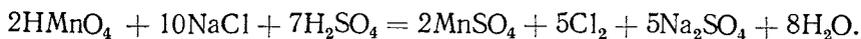
Раствор, полученный после определения в нем содержания ванадия, переливают в другую коническую колбу емкостью 200—250 мл и ополаскивают колбу, в которой содержался раствор, несколько раз водой (всего 20—25 мл), присоединяя ее к анализируемому раствору, который разбавляют еще водой 30—35 мл.

К раствору в колбе приливают 5—6 капель 0,15%-ного раствора  $Ag_2SO_4$ , нагревают до 70—80° С, приливают 5—6 мл 10%-ного раствора персульфата аммония и продолжают нагревать до умеренного кипения для полного окисления  $VO^{2+}$  в  $VO_3^-$  и  $Cr^{3+}$  в  $Cr_2O_7^{2-}$ , о чем судят по изменению окраски раствора в фиолетово-красную вследствие одновременно наступившего окисления содержащегося в растворе марганца в  $NMnO_4$  (марганец окисляется последним, см. стр. 203). Раствор продолжают кипятить еще 3—4 мин для разрушения избытка  $(NH_4)_2S_2O_8$ .

Примечание. В случае, если фиолетово-красная окраска марганцевой кислоты в растворе долго не появляется, следует осторожно прилить к нему еще 8—10 мл 10%-ного раствора персульфата аммония, 5—8 капель раствора  $Ag_2SO_4$  и продолжать нагревать раствор. Наряду с этим, в случае повышенной кислотности раствора, замедляющей окисление марганца, можно прилить к раствору (осторожно небольшими количествами) 8—10 мл (иногда и больше) 10—15%-ного раствора аммиака или 10%-ного раствора едкой щелочи и продолжать кипячение.

Прекратив нагревание раствора, прибавляют к нему 8—10 капель 1%-ного раствора  $NaCl$  или 5—8 капель разбавленной (1:3)  $HCl$  и вновь кипятят до полного исчезновения окраски марганцевой кислоты (раствор должен стать желтого или несколько оранжевого цвета без розового оттенка) и до удаления хлора, образующегося по реакции

<sup>1</sup> Количество капель раствора  $NaCl$  или  $HCl$  при необходимости может быть увеличено.



Удаление хлора проверяют полоской йодкрахмальной реактивной бумаги, держа ее в выделяющихся из колбы парах. После этого раствор тут же охлаждают в струе воды под краном, накрыв горлышко колбы небольшим стаканчиком. К холодному раствору приливают 10 мл разбавленной (1:3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с целью повышения кислотности раствора, необходимой для получения более отчетливой окраски индикатора и прибавляют 2—3 капли раствора индикатора — фенилантраниловой кислоты (индикатор, введенный ранее при определении содержания ванадия полностью разрушается в процессе окисления хрома и ванадия персульфатом аммония). Далее раствор хорошо перемешивают (взбалтывают) в течение 15—30 сек. В результате перехода индикатора в окисленную форму анализируемый раствор окрашивается в малиново-красный цвет. После этого дают раствору постоять 2—3 мин, периодически взбалтывая его.

Подготовленный таким путем раствор, содержащий хромовую и ванадиевую кислоты, титруют из бюретки емкостью 10—25 мл (см. сноску на стр. 215) 0,02-н. раствором соли Мора (тем же, которым титровали ванадий) до момента перехода окраски из малиново-красной в зеленую (вследствие перехода индикатора в восстановленную форму), указывающую на конец титрования.

Таким образом, при данном титровании в реакции с  $\text{FeSO}_4$  участвовали  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{HVO}_3$ , т. е. количество мл раствора соли закиси железа, пошедшего на это титрование, соответствует сумме содержания хрома и ванадия.

Вычтя из этого общего количества мл раствора соли закиси железа, то его число мл, которое пошло на титрование одного ванадия (см. стр. 215), находят число миллилитров этого раствора, эквивалентное содержанию хрома:

$$\% \text{Cr} = \frac{(V - V') \cdot T_{\text{Cr}} \cdot 100}{H},$$

где  $V$  — число мл раствора соли закиси железа, пошедшее на титрование хрома и ванадия;

$V'$  — число мл раствора соли закиси железа, пошедшее на титрование ванадия;

$T_{\text{Cr}}$  — титр раствора соли закиси железа на хром, г (см. стр. 212);

$H$  — навеска образца, г.

#### Примечания:

1. В случае необходимости по тем или иным причинам проверить правильность проведенного титрования суммы хрома и ванадия поступают следующим путем. К оттитрованному раствору приливают 10—15 мл 10—15%-ного раствора аммиака или 10%-ного раствора едкого натра, затем нагревают его до 60—70° С, приливают 10—15 мл 10%-ного раствора персульфата аммония, прибавляют 5—10 капель раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и нагревают до умерен-

ного кипения, которое продолжают, пока появится фиолетово-красная (или розовая) окраска марганцевой кислоты. После этого к раствору прибавляют 8—10 капель 1%-ного раствора NaCl или 5—8 капель разбавленной (1·3) HCl и продолжают кипятить раствор до полного исчезновения розового оттенка (при содержании в растворе хрома он должен стать чисто-желтого или несколько оранжевого цвета). Раствор охлаждают, прибавляют к нему 2 капли раствора индикатора и после размешивания в течение 1—2 мин вторично титруют раствором соли Мора.

2. Процесс титрования одного ванадия (см. стр. 214) или суммы ванадия и хрома (см. стр. 216) может быть выполнен потенциометрическим [1 (стр. 42, 314)] способом, применяя систему электродов «платина — нормальный каломельный» или «платина — вольфрам». Совместное титрование хрома и ванадия может быть проведено также фотоколориметрическим путем.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для ванадия

Удельный вес . . . . .	5,8 (6,0).
Температура плавления . . . . .	1710° C
Температура кипения . . . . .	3000° C (3200°)

Атомный вес ванадия и молекулярный вес его пятиокиси<sup>1</sup>:

Атомный вес V . . . . .	50,942
Молекулярный вес V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	181,881

Фактор для пересчета<sup>2</sup>

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на V . . . . .	0,56020
--	---------

Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем (пар), относящихся к определению содержания ванадия

$$E_0 \frac{2\text{CO}_2 + 2e^-}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0,48 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Fe}^{3+} + e^-}{\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{NO}_3^- + 2e^- + 3\text{H}^+}{\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}} = +0,94 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{инд. ок.}}{\text{инд. вос.}} = +1,08 \text{ в (фенилантраниловая кислота)}$$

$$E_0 \frac{\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+}{\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = +1,00 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{VO}^{2+} + e^- + 2\text{H}^+}{\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} = +0,32 \text{ в.}$$

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов в табл. 3 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

$$E_0 \frac{V^{2+} + 2e^-}{V_{(ТВ)}} \approx -1,2 \text{ в (сильный восстановитель).}$$

$$E_0 \frac{V^{3+} + e^-}{V^{2+}} = -0,2 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+}{2Cr^{3+} + 7H_2O} = +1,36 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{MnO_4^- + 5e^- + 8H^+}{Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,52 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{Ag^{2+} + e^-}{Ag^+} = +1,98 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{S_2O_8^{2-} + 2e^-}{2SO_4^{2-}} = +2,05 \text{ в.}$$

Таблица 10

Допустимые расхождения (отклонения) результатов при последовательном определении в одном и том же растворе содержания ванадия перманганатно-феррометрическим полумикрометодом и хрома персульфатно (-серебряным)-феррометрическим полумикрометодом, а также ванадия спектрофотометрическим методом (при содержании его до 2—3%) (см. стр. 52)

Определение содержания ванадия			Определение содержания хрома		
при содержании ванадия, %		допустимые расхождения (отклонения) % (абс.)	при содержании хрома, %		допустимые расхождения (отклонения) % (абс.)
выше	до		выше	до	
—	0,05	±0,005	0,05	0,10	±0,007
0,05	0,10	±0,007	0,10	0,20	±0,012
0,10	0,20	±0,010	0,20	0,50	±0,015
0,20	0,50	±0,015	0,50	1,0	±0,025
0,50	1,0	±0,020	1,0	2,5	±0,030
1,0	2,0	±0,025	2,5	5,0	±0,040
2,0	3,0	±0,035	5,0	10,0	±0,060
3,0	—	+0,040	10,0	15,0	+0,085
			15,0	25,0	±0,125
			25,0		±0,15

## Глава VIII

### МОЛИБДЕН

В 1778 г. Шееле впервые описал полученную им молибденовую кислоту.  
В 1782 г. Гельмгольд впервые получил элементарный молибден

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Молибден является одним из металлов, устойчивых на воздухе при обычной температуре; он мягче хрома (см. стр. 171).

Молибден придает стали свойство самозакаливаться на воздухе и способствует устранению хрупкости при отпуске; он делает сталь устойчивой в отношении размера зерна при ее нагревании. После закалки и отпуска молибденовые стали приобретают повышенную прочность и вязкость.

В процессе плавки молибденовых сталей молибден не окисляется (не переходит в шлак). Вследствие легкой восстановимости молибдена его можно вводить в ванну с расплавленной сталью в виде молибдата кальция  $\text{CaMoO}_4$ , из которого молибден восстанавливается и переходит в выплавляемый сплав.

Молибден содержится во многих конструкционных и инструментальных сталях; он содержится в жаростойких, кислотостойких, броневых и других сталях. Содержание его в этих сталях может быть в пределах от 0,15—0,25% до 3—5% и выше. В некоторых сплавах для аппаратуры химической промышленности содержание молибдена составляет от 17 до 30% при одновременном высоком содержании никеля 55—60%. Сплавы для радиотехнической промышленности содержат молибдена ~25% и никеля ~70%.

Содержание молибдена в ферромolibдене, в виде которого этот элемент вводят в сталь, не ниже 55%. Молибден в сталях обычно сочетается с другими легирующими элементами, преимущественно с хромом и никелем, реже с вольфрамом и ванадием.

Содержание молибдена в некоторых марках сталей приведено табл. 2 Приложений.

## 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА

Для определения содержания молибдена в чугунах, сталях и ферросплавах применяются весовые, объемные, колориметрические, физико-химические и физические методы.

Молибден в железных сплавах содержится в нескольких формах (фазовых состояниях):

в виде карбидов — простых  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$  и сложных  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{MoC}$ ;

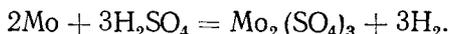
в виде твердого раствора в железе и

в виде молибденида  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ .

Приведенные формы состояния молибдена в железных сплавах определяют обычно совместно, т. е. находят общее его содержание.

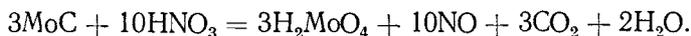
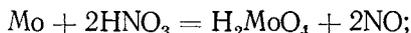
Металлический молибден и его карбиды (подобно вольфраму) не растворяются в разбавленных соляной, серной и фтористоводородной кислотах.

Серная кислота растворяет молибден и его карбиды лишь при нагревании до выделения паров  $\text{SO}_3$  ( $\sim 200^\circ \text{C}$ ):

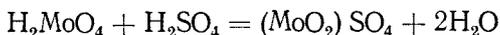


Серная (разбавленная) и соляная кислоты растворяют молибден и его карбиды лишь в присутствии окислителей — концентрированной  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Сама разбавленная азотная кислота также растворяет молибден.

Во всех случаях растворения молибдена и его карбидов с применением названных окислителей он окисляется до шестивалентного, т. е. в молибденовую кислоту  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ :



В отличие от вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  молибденовая кислота  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , имеющая более основные свойства, растворяется в избытке концентрированных минеральных кислот (получается катион  $\text{MoO}_2^{2+}$ ) вследствие образования соответствующих ацидокомплексных соединений:



[(сульфат молибденида)].

Молибден в своих соединениях может быть в состояниях от двух- до шестивалентного. В растворах наиболее устойчивыми являются соединения шестивалентного молибдена (молибдаты). Молибденовая кислота образует хорошо растворимые соли щелочных металлов, например, натриевую и аммониевую соли  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

Из сказанного выше следует, что при растворении стали, содержащей молибден, в HCl или в разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> элементарный (металлический) молибден и его карбиды (так же, как и металлический вольфрам и его карбиды, карбиды хрома, ванадия и др.) остаются в нерастворимом остатке темно-серого или черного цвета. Прибавление к горячему раствору сплава концентрированной HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> вызывает обычно растворение этого остатка (металлический вольфрам и его карбиды образуют при этом нерастворяющийся в кислоте осадок вольфрамовой кислоты H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) (см. стр. 273).

В тех случаях, когда прибавление перечисленных окислителей не приводит к полному разложению карбидов вследствие повышенной их устойчивости, следует выпарить раствор, содержащий серную кислоту до выделения паров SO<sub>3</sub> (~200° C) и, не прекращая нагревания, прибавлять небольшими количествами сухой персульфат калия или аммония или же добавлять кислый серноокислый калий KHSO<sub>4</sub> (по методу «мокрого сплавления»).

Разложению карбидов молибдена и других элементов способствует также прибавление к раствору сплава перед выделением паров SO<sub>3</sub> или в процессе их выделения (см. выше) концентрированной (плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>) фосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, которая образует с рядом элементов комплексные соединения, с последующим выпариванием раствора до паров SO<sub>3</sub>. В этом случае не исключается также возможность прибавления K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> во время выделения паров SO<sub>3</sub>. Следует отметить, что в присутствии фосфорной кислоты осадок вольфрамовой кислоты (см. выше) растворяется из-за образования комплексного соединения состава H<sub>7</sub>[P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O] или же H<sub>3</sub>[P(W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O] (см. методы определения содержания вольфрама на стр. 274.)

Хорошие результаты полного разложения карбидов молибдена и других элементов дает выпаривание раствора сплава с хлорной кислотой HClO<sub>4</sub> при нагревании до выделения ее паров (~200° C). При этих условиях хлорная кислота является сильным окислителем (см. методы определения содержания хрома на стр. 180 и кремния, стр. 122) [1 (стр. 93)].

Ниже приведены некоторые методы отделения молибдена от других элементов, которые часто сопутствуют ему в сплавах и других материалах.

От элементов III (I и II) аналитических групп, а также от ванадия (вольфрама) молибден может быть отделен осаждением его сероводородом (под давлением) в виде MoS<sub>3</sub> из серноокислого (серноокислого) раствора. Одновременно с молибденом осаждаются также сульфиды меди, свинца, олова, мышьяка и других элементов IV и V аналитических групп.

При осаждении сернистого молибдена в присутствии вольфрама последний следует связать в комплекс прибавлением вин-

ной или фосфорной кислот (см. выше). Если присутствует ванадий, он восстанавливается сероводородом в кислой среде до четырехвалентного и не осаждается им. От никеля молибден может быть отделен электролизом из сернокислого раствора ( $\text{pH} = 4,1-3,3$ ) на катоде [237].

От Cu, Pb, Bi и Cd его можно отделить обработкой осадка, содержащего сульфиды молибдена и перечисленных элементов, раствором сернистого натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  (или едкого натра  $\text{NaOH}$ ), в результате чего молибден переходит в раствор в виде тиосоли  $\text{Na}_2\text{MoS}_4$ , в то время как сульфиды остальных элементов (и следы меди) остаются в осадке.

От меди молибден отделяется также выделением (вытеснением) ее из кислого ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствора в виде элементарной меди действием на раствор металлическим алюминием или цинком (метод *цементации*).

При отделении (осаждении) меди электролизом из азотно-сернокислого раствора, содержащего молибден, одновременно с медью частично осаждается и молибден, что обнаруживается по серому цвету осадка меди на катоде. Растворение осажденной меди в разбавленной азотной кислоте и повторное выделение (*переосаждение*) ее электролизом приводит к полному отделению молибдена от меди.

От Fe, Mn, Ti, Zr, Cu и других неамфотерных элементов, а также от  $\text{Cr}^{3+}$  (хотя он является и амфотерным элементом) молибден может быть отделен прибавлением к раствору, содержащему эти элементы, избытка раствора едкой щелочи  $\text{NaOH}$  с последующим кипячением. В результате этого молибден (и, возможно, частично хром в виде  $\text{NaCrO}_2$ ) остается в растворе вместе с Al, W,  $\text{V}^{5+}$ , As, Sn, Pb, Zn); неамфотерные же элементы и большая часть Cr выделяются в осадок в виде гидратов окисей.

Для полного отделения молибдена следует произвести переосаждение гидратов и объединить оба фильтрата, полученные при фильтровании осадка гидратов от первого и второго осаждения. В объединенном фильтрате от осадка гидратов, содержащем весь молибден, может присутствовать еще некоторое количество хрома в виде  $\text{NaCrO}_2$ , для выделения которого раствор необходимо дополнительно хорошо прокипятить; в результате этого хромит разлагается и образуется осадок гидрата окиси хрома, который отфильтровывают, промывают и присоединяют к ранее выделенному общему осадку гидратов.

В полученном щелочном растворе (фильтрате) после его подкисления  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  молибден может быть определен весовым, объемным и колориметрическим методами (см. ниже).

Если ванадий находился в растворе в четырехвалентном состоянии ( $\text{VO}^{2+}$ ), то при отделении молибдена едкой щелочью (см. выше) ванадий окажется в осадке вместе с гидратами железа, марганца, титана, хрома и др., т. е. молибден окажется отделенным и от ванадия.

Необходимо иметь в виду, что полное отделение ванадия будет достигнуто в том лишь случае, если до прибавления раствора едкой щелочи часть железа будет находиться в растворе в виде двухвалентного ( $\text{Fe}^{2+}$ ); в присутствии же только  $\text{F}^{3+}$  ионов или только  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов осаждение ванадия ( $\text{VO}^{2+}$ ) едкой щелочью не будет количественным.

Молибден может быть отделен от железа осаждением молибдена цинхонином ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ ) в присутствии восстановителя ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или  $\text{SnCl}_2$ ); осадок прокаливают в вытяжном шкафу и полученную  $\text{MoO}_3$  взвешивают. Медь и вольфрам также осаждаются цинхонином и должны быть предварительно отделены [238].

Молибден ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) может быть отделен от элементов III и IV аналитических групп, кроме Ti, а также V и W, оксихинолином в присутствии ацетатного буфера и трилона Б.

Вольфрам может быть отделен от молибдена в виде осадка вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . При этом следует иметь в виду, что осадок вольфрамовой кислоты удерживает некоторую часть молибдена, который определяют в этом осадке колориметрическим методом (см. стр. 276) и причисляют к основному количеству молибдена, определяемому в фильтрате от осадка вольфрамовой кислоты одним из приведенных ниже методов.

Молибден совместно с Ni, Co, Cu и Cd может быть отделен аммиаком от небольших количеств (около 0,1 г) железа; вместе с железом в осадке окажутся также Al,  $\text{Cr}^{3+}$ , Ti, Nb, Ta, Zr, As и др. Для полного разделения необходимо произвести переосаждение гидратов.

Молибден может быть отделен от ряда элементов, в том числе железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ), путем экстрагирования некоторых комплексных его соединений (например, окрашенного роданистого комплекса  $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CNS})_5]$ , в котором молибден пентавалентен, органическими растворителями этих соединений (этиловым эфиром, амил-, бутилацетатом, циклогексанолом); в полученном экстракте молибден может быть определен колориметрическим методом. В случае экстрагирования окрашенного комплексного соединения роданида молибдена эфиром на колориметрическое определение его не оказывают заметного мешающего влияния Cu, Cr, Ni, Co, V; мешает рений, образующий окрашенный комплекс  $\text{ReO}(\text{CNS})_4$  с роданистой солью, также растворяющийся в эфире и бутилацетате. Для отделения молибдена от рения предложен метод экстрагирования последнего из кислого раствора раствором нитрона в хлороформе [239]. Имеются указания, что путем экстракции извлекается из раствора только 80—90% молибдена, если он содержится в растворе один или если присутствуют другие легирующие элементы, или когда железо содержится в количестве около 1 г; в присутствии 5 и более грамм железа экстракция комплексного соединения молибдена достигает 97%.

Отделение молибдена от рения может быть достигнуто соосаждением первого с гидратом окиси железа в определенном интервале значений рН (ионы перрената в этих условиях не соосаждаются) [240] или же соосаждением с двуокисью марганца; при этом происходит отделение и от вольфрама [241]. Отделение молибдена от рения проводят также выпариванием сернокислого раствора, содержащего эти элементы, до выделения паров серной кислоты, вследствие чего весь рений улетучивается, молибден же остается [242]. Надежным и достаточно быстрым способом отделения молибдена от большинства других элементов, кроме W и Ta, является осаждение его (в шестивалентном состоянии —  $\text{MoO}_4^{2-}$ )  $\alpha$ -бензоин-(моно)-оксимом («купроном») из кислого ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствора при 5—10° С. Хром и ванадий должны находиться в растворе соответственно в трех- и четырехвалентном состояниях, что достигается восстановлением их сернистой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (см. стр. 227, 235).

### Хроматографический метод отделения молибдена

Для отделения молибдена от ряда элементов, в том числе и от рения, применяется также метод *ионообменной хроматографии*, [8, 11, 17, 76, 243—253, 1 (стр. 93, 97, 102, 128, 284, 358, 359)], открытый и разработанный в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом. Сейчас этот метод широко применяется во всех областях научного исследования, в технологии неорганических и органических веществ, а также в целях контроля производственных процессов и участвующих в них материалов.

Использование хроматографического метода позволяет в ряде случаев ввести на производстве автоматический контроль, например, химического состава газа — газовой хроматографией.

В своем развитии хроматографический анализ получил сейчас несколько характерных ответвлений, наиболее важными из которых для химического анализа являются ионообменная и газовая хроматография, а также *хроматография на бумаге*.

Основная аналитическая задача, успешно выполняемая с помощью хроматографического метода, состоит в разделении компонентов анализируемого сплава (его раствора): катионов от анионов, катионов от катионов, анионов от анионов; после этого следует определение содержания отделенных элементов теми или иными химическими, физико-химическими или физическими методами.

Одновременно с разделением элемента достигается и его концентрирование, что имеет большое значение для повышения точности результатов в случаях определения примесей («*микркомпонентов*») в металлах высокой чистоты.

Концентрирование с помощью ионообменной хроматографии может являться самостоятельной целью, не связанной с разде-

лением, при анализе сильно разбавленных растворов определяемого элемента.

Молибден может быть отделен хроматографическим ионообменным методом от других компонентов сплава путем пропускания солянокислого раствора этого сплава через колонку ионообменного адсорбента (катионита)—сульфоугля в  $H^+$ -форме.

При этом ионы молибдена полностью адсорбируются («поглощаются») сульфоуглем, в то время как ионы ряда других сопутствующих элементов (Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V) практически не задерживаются и проходят с раствором в фильтр.

Примечание Для удержания (адсорбции) на колонке всего ванадия необходимо, чтобы концентрация  $HCl$  в растворе сплава составляла  $\sim 1,5N$  и скорость пропускания его через колонку была около 5—6 *мл/мин*.

Вольфрам и ниобий в процессе растворения сплава подвергаются кислотному гидролизу, выпадают в осадок в виде соответствующих кислот и должны быть перед пропускиванием раствора через колонку отфильтрованы (см. определение кремния на стр. 118 и вольфрама на стр. 273).

После пропускания всего солянокислого ( $\sim 1,5N$ ) раствора сплава через адсорбент с указанной скоростью ( $\sim 5$  *мл/мин*) промывают колонку водой (с той же скоростью) до нейтральной реакции (по красному индикатору конго) вытекающей из колонки промывной жидкости. Заменяют стакан (колбу), в которую был собран первый фильтрат и промывной раствор, другим стаканом и извлекают (элюируют) молибден, пропуская через колонку с той же скоростью сначала 150 *мл* 3%-ного раствора  $NaOH$ , а затем 150 *мл* воды.

В полученном растворе после его выпаривания до 50—60 *мл* молибден может быть определен объемным (в том числе амперометрическим, см. стр. 230), весовым или фотометрическим методами с соблюдением всех основных для данного метода условий.

### Весовые методы

Шестивалентный молибден в виде молибденовой кислоты  $H_2MoO_4$  образует ряд труднорастворимых соединений, в том числе с органическими реактивами. Многие из этих соединений получили применение для весового определения содержания молибдена.

Выше было отмечено, что молибден может быть осажден сероводородом из раствора, содержащего соляную или серную кислоту, в присутствии винной кислоты, в виде темно-коричневого сернистого молибдена  $MoS_3$ . При повышенном содержании молибдена осаждение его может оказаться неполным из-за частичного восстановления шестивалентного молибдена сероводородом до пятивалентного (раствор при этом окрашивается в синий цвет).

В этом случае выпавший осадок  $\text{MoS}_3$  следует отфильтровать, промыть разбавленной (1:99)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенной сероводородом и сохранить; полученный фильтрат нагревают для удаления из него  $\text{H}_2\text{S}$ , затем прибавляют к нему персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  для окисления молибдена и после некоторого нагревания вновь пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  (до насыщения раствора).

Выделившийся дополнительный осадок  $\text{MoS}_3$  отфильтровывают и после промывания присоединяют к основной части осадка  $\text{MoS}_3$ ; после этого осторожно озоляют оба фильтра в фарфоровом тигле и прокаливают осадок при  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , в результате чего  $\text{MoS}_3$  переходит в  $\text{MoO}_3$  (при температуре выше  $500\text{--}550^\circ\text{C}$   $\text{MoO}_3$  начинает возгораться, что приводит к частичной его потере). Для пересчета на  $\text{Mo}$  вес полученного осадка  $\text{MoO}_3$  умножают на фактор 0,66655.

Если в анализируемом растворе одновременно с молибденом присутствуют также медь, кадмий и другие элементы, осаждающиеся сероводородом из кислого раствора, то, как было отмечено, в этом случае осадок  $\text{MoS}_3$ , а следовательно, и  $\text{MoO}_3$  окажутся загрязненными этими элементами и их содержание необходимо будет определить (в осадке  $\text{MoO}_3$ ) для внесения соответствующей поправки.

Для этой цели прокаленный и взвешенный осадок  $\text{MoO}_3$  растворяют при нагревании в  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\text{MoO}_3$  переходит в раствор в виде соли  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Если при этом окажется нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , прокаливают при той же температуре ( $450\text{--}500^\circ\text{C}$ ) и вычитают найденный вес остатка из веса загрязненного осадка  $\text{MoO}_3$ ; по разности находят вес трехоксида молибдена. Если загрязненный осадок  $\text{MoO}_3$  включает окись меди, которая может частично раствориться в аммиаке, то содержание ее в этом растворе определяют колориметрическим (или иным) методом (стр. 295, 298) и вносят соответствующую поправку.

Медь и кадмий могут быть отделены от молибдена осаждением их (после предварительного подкисления аммиачного раствора  $\text{MoO}_3$  соляной или серной кислотой) раствором едкого натра.

При отделении молибдена от железа, марганца, никеля, хрома, меди, кадмия и других элементов осаждением их раствором едкой щелочи (см. выше) непосредственно в растворе анализируемого сплава или при растворении осадка  $\text{MoO}_3$  в аммиаке (см. выше) в полученном щелочном фильтрате от осадка гидратов и в аммиачном растворе молибден содержится в виде соответствующей соли молибденовой кислоты  $[\text{Na}_2\text{MoO}_4; (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ .

В этих растворах молибден ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) может быть осажден из слабокислого (близкого к нейтральному) азотнокислого рас-

творя в виде малорастворимой ртутной соли  $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$  раствором азотнокислой соли закиси ртути  $\text{HgNO}_3$ . Осаждение ведут из кипящего раствора. Отфильтрованный и промытый 2%-ным раствором  $\text{HgNO}_3$  осадок осторожно высушивают и затем прокаливают в вытяжном шкафу в течение около 1 ч при  $450^\circ\text{C}$ . Полученный в результате прокаливания осадок трехокси молибдена  $\text{MoO}_3$  взвешивают и пересчитывают на молибден (см. выше).

Определению молибдена этим методом мешают хром ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), ванадий ( $\text{VO}_3^-$ ) и вольфрам ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), которые также осаждаются в виде соответствующих солей ртути. В указанных выше растворах молибден ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) может быть осажден также в виде малорастворимой свинцовой соли  $\text{PbMoO}_4$  раствором уксуснокислого свинца  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Осаждение ведут из уксуснокислого раствора, содержащего уксуснокислый аммоний, при кипячении. Отфильтрованный и промытый (смесью 2%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 2%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) осадок высушивают и прокаливают в фарфоровом тигле при  $500^\circ\text{C}$ . Найденный вес осадка молибденовокислого свинца пересчитывают на молибден, умножая на фактор 0,2613. Большой молекулярный вес молибденовокислого свинца (376,16) и малая величина фактора делают этот вариант весового метода определения содержания молибдена более точным по сравнению с методами, которые заканчиваются непосредственно взвешиванием осадка  $\text{MoO}_3$ .

При одновременном содержании в растворе  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$  следует повысить концентрацию уксусной кислоты на 5—8 мл. Мешающее влияние мышьяка, хрома, ванадия и алюминия на осаждение молибдена в виде свинцовой соли может быть предупреждено прибавлением муравьиной кислоты (ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{VO}_3^-$  должны быть предварительно восстановлены). Если в растворе присутствуют ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , то перед осаждением молибдена к раствору следует прибавить дополнительное количество (3—4 г) уксуснокислого аммония для предупреждения образования осадка  $\text{PbSO}_4$ .

Другие труднорастворимые соединения молибденовой кислоты, как  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CdMoO}_4$ , не получили применения для определения содержания молибдена, особенно в условиях контроля металлургического производства.

Среди органических реактивов, образующих нерастворимые *внутрикомплексные* (хелато-) соединения с молибденом, следует отметить упомянутый выше  $\alpha$ -бензоин- (моно)-оксим («купрон»)<sup>1</sup>. Осаждение молибдена ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) из сернокислого раствора  $\alpha$ -бензоиноксимом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  приводит

<sup>1</sup> Предложен в 1932 г. Г. Ноульсом [1 (стр. 344)]; см. стр. 235.

одновременно, к отделению его от Fe, Mn, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>IV</sup>, Ti, Ni, Co, Cu, Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Sb, Ce, U, As, Se, Te и металлов платиновой группы (кроме Pd). Осаждение молибдена ведут при 5—10° С во избежание восстановления реактивом шестивалентного молибдена; с этой целью прибавляют и бром<sup>1</sup>. Одновременно с Мо бензоинноксимумом осаждаются WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ta, Pd. Для предупреждения осаждения хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) и ванадия (VO<sub>3</sub><sup>-</sup>) их предварительно восстанавливают до Cr<sup>3+</sup> и VO<sup>2+</sup> путем нагревания с H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Вольфрам предварительно отделяют в виде осадка H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> или определяют его в осадке MoO<sub>3</sub>, полученном в результате прокаливания при 450—500° С бензоинноксимата молибдена, и вносят соответствующую поправку.

Содержание молибдена вычисляют, умножая вес полученного осадка MoO<sub>3</sub> на фактор 0,66655 (см. определение содержания молибдена этим методом на стр. 235).

Молибден (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) образует с оксихинолином (оксином) C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO в присутствии уксуснокислой (ацетатной) буферной смеси C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> и ЭДТА натрия (комплексона III) при кипячении желтый осадок внутрикомплексного соединения состава MoO<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>. Оптимальное значение pH раствора для осаждения оксихинолината молибдена составляет 3,6—7,3. Осадок содержит 23,05% молибдена (молекулярный вес его 416,26).

Осадок отфильтровывают в тигель-фильтр, тщательно промывают горячей водой, высушивают при 130—140° С и взвешивают в виде указанного соединения; фактор пересчета на молибден 0,23050. Осадок оксихинолината молибдена может быть прокален при 450—500° С и взвешен в виде MoO<sub>3</sub> (см. стр. 226). Осаждению молибдена оксихинолином в указанных условиях не мешают металлы III и IV аналитических групп, кроме Ti; мешают V и W.

Этим методом определяют содержание молибдена в ферромолибдене. В некоторых случаях при большом содержании железа молибден предварительно осаждают в виде сульфида MoS<sub>3</sub> (см. стр. 225), после растворения которого молибден осаждают в виде оксихинолината.

Для весового определения содержания молибдена в сталях и ферромолибдене предложен также органический реактив β-нафтохинолин [254].

### Объемные методы

Объемным методам определения содержания молибдена в чугунах, сталях и ферросплавах предшествует отделение его от других сопутствующих элементов, в том числе от железа, одним

<sup>1</sup> Низкая температура раствора в процессе осаждения молибдена и в дальнейшем ходе анализа также способствует меньшему загрязнению осадка железом.

из приведенных выше способов. Из их числа отделение молибдена едкой щелочью (путем сплавления с ней навески пробы сплава или непосредственно в самом растворе сплава), осаждение сероводородом в кислой среде ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) — в виде  $\text{MoS}_3$ , а также осаждение  $\alpha$ -бензоинноксимом («купроном») являются достаточно удобными и точными способами.

В первом случае при отделении молибдена едкой щелочью он переходит в раствор в виде соответствующей соли ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ). В полученном растворе молибден может быть определен объемным методом (см. ниже); вместе с молибденом в щелочном растворе могут оказаться некоторые амфотерные элементы  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{W}$ ,  $(\text{V})$ , от которых (кроме  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) молибден может быть в свою очередь отделен путем осаждения его купроном (см. стр. 227, 235). Другие сопутствующие элементы ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Cu}$ ) при отделении едкой щелочью окажутся в осадке в виде гидроокисей. Часть  $\text{Mn}$  при сплавлении образца с едкой щелочью может перейти в раствор в виде соли марганцовистой кислоты, которая легко восстанавливается до двуокиси марганца, например при нагревании со спиртом, в результате чего и эта часть марганца окажется в осадке, вместе с основным его количеством. В сплавах, содержащих перечисленные элементы, молибден поэтому рациональнее отделять сразу без предварительного отделения едкой щелочью осаждением его купроном из кислого ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствора, учитывая при этом отношение этого реактива к  $\text{W}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  и  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Pd}$ .

В тех случаях, когда отделение молибдена основано на его осаждении в виде  $\text{MoS}_3$  или бензоинноксимата для последующего объемного его определения осадки эти предварительно растворяют. При этом  $\text{MoS}_3$  может быть растворен в  $\text{HCl}$  в присутствии небольшого количества  $\text{KClO}_3$  или  $\text{HNO}_3$ , а также  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; осадок бензоинноксимата молибдена растворяют в  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  в присутствии перекиси натрия (см. стр. 238). Кроме того, эти осадки можно также сжигать в тигле и умеренно прокалывать ( $450\text{—}500^\circ\text{C}$ ), в результате чего получают трехокись молибдена  $\text{MoO}_3$ , легко растворимую в растворе (5—10%) едкой щелочи или аммиака (10%) при умеренном нагревании ( $50\text{—}60^\circ\text{C}$ ). В полученном одним из указанных способов растворе молибдена содержание его может быть определено одним из следующих приведенных ниже объемных методов:

а) восстановлением шестивалентного молибдена ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) в кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) растворе металлическим цинком, в том числе амальгамированным (например, в редукторе Джонса), до трехвалентного ( $\text{Mo}^{3+}$ ) с последующим окислением путем титрования раствором двуххромовокислого калия или марганцевокислого калия, или также раствором сульфата четырехвалентного церия [1 (стр. 208), 255] раствором метиленовой сини [256, 257—259].

б) восстановлением шестивалентного молибдена в кислом ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) растворе раствором двухвалентного хрома ( $\text{CrCl}_2$ ) с последующим потенциометрическим титрованием раствором двуххромовокислого калия (есть и другие варианты определения при участии  $\text{CrCl}_2$  [260—263]);

в) восстановлением шестивалентного молибдена в кислом растворе ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствором хлористого олова  $\text{SnCl}_2$  с последующим титрованием раствором хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  в присутствии роданистого аммония — в качестве индикатора [264];

г) восстановлением шестивалентного молибдена в кислом растворе ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) металлической ртутью с последующим титрованием раствором  $\text{KMnO}_4$  или ванадата ( $\text{VO}_3^-$ ) в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора и другие методы определения при участии металлической ртути и ее соединений [265, 266];

д) непосредственным восстановлением шестивалентного молибдена путем потенциометрического титрования раствором треххлористого титана  $\text{TiCl}_3$  [267] или раствором соли трехвалентного молибдена [268].

Объемное определение содержания молибдена может быть применено также к осадку оксихинолята молибдена, полученному, как описано при весовом его определении (см. стр. 228). Сам процесс титрования в приведенных методах может быть выполнен визуальным путем или потенциометрическим (см. [263]), амперометрическим [269—273] и фототурбидиметрическим [274] способами.

### *Амперометрический метод*

Напомним, что амперометрический (*поляриметрический*) физико-химический метод (подобно кондуктометрическому и потенциометрическому (см. стр. 190) является объемным *электрометрическим* методом анализа [10, 12, 15, 17, 76, 311—314].

Наступление эквивалентной точки титрования устанавливается здесь электрометрическим путем по показаниям чувствительного гальванометра.

Сущность амперометрического метода состоит в изменении и измерении в процессе титрования, силы проходящего через раствор диффузионного тока при заданной постоянной э. д. с. (напряжении), прилагаемой к электродам для начала протекания соответствующей электрохимической реакции выделения на индикаторном электроде продукта этой (электродной) реакции, вызванного окислением или восстановлением соответствующего («потенциалоопределяющего») иона.

Электродные реакции окисления (анодные) и восстановления (катодные), в результате которых в цепи возникает ток, могут быть вызваны не только ионами самого определяемого элемента

(что лежит в основе полярографического метода, принцип которого использует и амперометрический метод), но и ионами реагента (титранта) или продукта данной химической реакции.

Этим объясняется широкая область применения амперометрического метода анализа, который использует разнообразные химические реакции: осаждения, окисления — восстановления и комплексообразования, т. е. реакции, обратимые и необратимые (в последнем случае в качестве вспомогательной электродной реакции пользуются окислением или восстановлением ионов «фона»).

При выборе величины э. д. с. (потенциала), налагаемой на индикаторный электрод в процессе титрования, исходят из вольтамперных кривых (исследуемых полярографическим методом), участвующих в реакции при титровании веществ (ионов), а иногда и продуктов реакции или веществ, составляющих «фон», для определяемого иона. Э. д. с., приложенная к электродам, контролируется вольтметром.

В процессе титрования отмечают показания гальванометра, по которым строят кривую амперометрического титрования. Для этого берут три показания («точки») до наступления «вблизи момента эквивалентности»<sup>1</sup>, затем добавляют избыток реактива («титранта») и отмечают еще три показания гальванометра после наступления момента эквивалентности. Откладывают в мм на оси ординат отмеченные шесть показаний гальванометра, а на оси абсцисс количество мл титранта.

Через полученные точки проводят две прямые линии, экстраполируя их до пересечения, и находят число мл титранта, соответствующее моменту эквивалентности. По форме кривые амперометрического титрования различны [311].

Амперометрическое титрование может быть выполнено как на полярографе, (например, визуальном полярографе марки «Геоприборцветмет»), так и без его применения на несложной установке, доступной большинству химических лабораторий. Такая установка может включать ртутный капельный («жидкий») электрод (подобно полярографическому методу); вместо него может быть использован платиновый (и из других материалов) «твердый» электрод. Такая замена устраняет ряд затруднений, связанных с применением ртутного электрода при титровании окислительно-восстановительных систем вследствие возможного загрязнения поверхности ртути слоем ее окиси, не проводящей ток; устраняется также и нежелательный контакт аналитика со ртутью. Электродом сравнения служит каломельный электрод (см. стр. 238).

Большое применение получает амперометрический метод титрования с двумя платиновыми индикаторными электродами (метод Фолка и Боудена) [311—315]. Этот метод по технике

<sup>1</sup> Вблизи момента эквивалентности сила тока пропорциональна концентрации определяемого вещества

его выполнения, приближается к потенциметрическому (см. стр. 190, [311]), но обладает большей чувствительностью к изменению концентрации анализируемого раствора в процессе его титрования.

Оба платиновых электрода (одинакового размера) участвуют в электродном процессе одновременно, находясь в одном и том же титруемом растворе (см. стр. 238).

В ряде случаев титрование проводят в атмосфере инертного газа (обычно  $\text{CO}_2$ ), однако в большинстве случаев растворенный в анализируемом растворе кислород не удаляют.

Амперометрическим методом можно определять как малые содержания элементов — до десятых долей  $\text{мг}$  в  $10\text{--}20\text{ мл}$  раствора (что относится к области применения полярографического метода), так и большие содержания (например,  $\text{Mo}$  в ферромолибдене и др.), а также производить определение в сильно разбавленных растворах ( $1 \cdot 10^{-4}$  —  $10^{-5}\text{ Н}$ ). Амперометрический метод имеет те же источники ошибок, как и другие объемные методы.

Следует отметить, что многие из числа приведенных объемных методов определения содержания молибдена вследствие необходимости во многих случаях проводить предварительное отделение его от ряда других сопутствующих элементов являются относительно более длительными и по своей точности не всегда равноценными весовым и даже колориметрическим методам (при малых содержаниях молибдена).

Объемные методы находят применение для определения более высоких содержаний молибдена, например в ферромолибдене.

### Колориметрические методы

Широкое применение при контроле химического состава железных сплавов на содержание в них молибдена, особенно малых и средних количеств, имеют колориметрические методы. В ряде случаев при применении этих методов нет необходимости производить предварительное отделение молибдена от других элементов, в том числе от железа, что упрощает и одновременно ускоряет их выполнение. Даже в тех случаях, когда отделение молибдена от других сопутствующих элементов и не вызывается необходимостью, оно может достигаться полутно, поскольку ряд окрашенных соединений молибдена, которые применяются для колориметрического определения его содержания, подвергаются предварительно экстрагированию (извлечению) соответствующими органическими растворителями (экстрагентами), с целью перевода их в малый объем раствора (экстрагента) для повышения его концентрации, а следовательно, и интенсивности самой окраски. Это увеличивает чувствительность метода и точность результатов анализа (что имеет большое зна-

чение при определении малых концентраций молибдена и других элементов); другие же, сопутствующие элементы при соответствующем подборе экстрагента остаются в своем исходном растворе и таким образом не мешают колориметрическому и другим методам определения молибдена.

Естественно, что экстрагирование окрашенного соединения молибдена, когда оно проводится *вследствие необходимости отделения его от мешающих определению элементов*, сочетается одновременно с повышением чувствительности и точности данного метода.

Среди колориметрических методов определения содержания молибдена одним из первых и наиболее широко применяемых является роданидный метод [280—282], основанный на получении комплексного соединения роданида пятивалентного молибдена состава  $K_2[MoO(CNS)_5]$  или  $(NH_4)_2[Mo(CNS)_6]$ , окрашенного в оранжево-желтый (до красного) цвет<sup>1</sup>.

Восстановление шестивалентного молибдена ( $MoO_4^{2-}$ ), предшествующее образованию указанного комплексного соединения, производится обычно хлористым оловом в присутствии кислоты (HCl).

Для восстановления молибдена ( $MoO_4^{2-}$ ), кроме хлористого олова, применяют также аскорбиновую кислоту [283] и тиомочевину в присутствии ионов меди в качестве катализатора [285], а также йодид калия [281].

Предложен также роданидный метод колориметрического определения молибдена без предварительного восстановления его хлористым оловом и др.; восстановление  $MoO_4^{2-}$  достигается самими роданид-ионами ( $CNS^-$ ) при каталитическом действии ионов меди ( $Cu^{2+}$ ); железо ( $Fe^{2+}$ ) не мешает определению молибдена [286]. Как известно, ионы трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$ ) также образуют с роданид-ионами ( $CNS^-$ ) соединение кроваво-красного цвета [ $Fe(CNS)_3$  и др.], поэтому в присутствии железа ( $Fe^{3+}$ ) применение роданидного колориметрического метода определения содержания молибдена возможно лишь при восстановлении трехвалентного железа в двухвалентное ( $Fe^{2+}$ ), которое не образует окрашенных соединений с  $CNS^-$ -ионами. Обычно восстановление  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  сочетается одновременно с восстановлением самого молибдена ( $MoO_4^{2-}$ ) хлористым оловом, аскорбиновой кислотой, или тиомочевинной (см. выше).

Окраска роданидного комплекса молибдена не является вполне устойчивой; устойчивость окраски достигается прибавлением к анализируемому раствору бутилкарбитаола  $C_4H_9O \cdot (CH_2)_2O(CH_2)_2OH$  или бутилцеллосолва  $C_4H_9OCH_2CH_2OH$

---

<sup>1</sup> Комплексный ион роданида молибдена представляют аналогично его хлорсоли  $Me_2[MoO(Cl)_5]$  как  $[MoO(CNS)_5]^{2-}$ . По данным некоторых авторов окрашенное соединение образует роданид трехвалентного молибдена.

[287] или хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ . Применяемая обычно экстракция роданидного комплекса молибдена этилсвым эфиром, бутилацетатом,  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$  или амилацетатом  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}$ , или циклогексанолом  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  [288] также приводит к повышению устойчивости окраски в этих растворителях. Молибден образует окрашенное в зеленый цвет комплексное соединение с дитиолом (1-метил-3,4-димеркаптобензол)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})_2$ , которое хорошо растворяется (экстрагируется) в амилацетате  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}$  [289] и с толуол-3,4-дитиолом [290].

Среди других реактивов (органических и неорганических), образующих окрашенные соединения с молибденом, которые используются для колориметрического определения его содержания, следует отметить фенолгидразин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , окрашивающий раствор в красный цвет [291], таннин [292], тиогликолевую кислоту  $\text{CH}_2(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$  [293], этилксантогенат калия  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2\text{K}$ , окрашивающий раствор в красно-фиолетовый цвет [294]; 8-меркаптохинолин (тиооксин)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NS}$  [295]; 6-7-диокси-2-4-дифенилбензопирилий (определению молибдена этим реактивом не мешают Ni, Co, Cr, Mn, Cu, Zn, а в присутствии комплексона III или, иначе, ЭДТА натрия не мешают также Fe и Bi; мешает W) [299]; 8-оксихинолин (оксин)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$  [300] (см. также весовой и объемный методы определения содержания Mo этим реактивом на стр. 228 и 230).

Окрашенные соединения молибдена с неорганическими реактивами образуют перекись водорода в щелочной среде [301] (раствор окрашивается в розовый или красный цвет, в зависимости от содержания молибдена) или в сильно фосфорнокислой среде [302]. Кроме того, их образуют также тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [303] и сероводород в условиях получения сернистого молибдена в коллоидном состоянии, окрашивающего раствор от желто- до бурокрасного цвета [304].

Измерение интенсивности окраски (оптической плотности) растворов производят на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306) [270, 305], на фотоколориметре модели ФЭК-Н-57 или ФЭК-М (см. стр. 315) [306, 307] или визуально в колориметре типа Дюбоска модели КОЛ-1 [1, 4, 8, 15, 17, 23, 34—36, 125].

Для определения содержания молибдена в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд спектральных методов анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

Для повышения чувствительности спектральных методов определения небольших содержаний молибдена (так же, как и других элементов, особенно в тех случаях, когда эти элементы представляют собой «микропримеси» и содержание их не превышает тысячных и меньше долей  $\%$ , например в металлах высокой чистоты) пользуются так называемыми *химикоспектральными* методами анализа. В этих случаях с помощью химических методов производят предварительное отделение опреде-

ляемого элемента («микропримеси» или группы их) от основного элемента с целью *концентрирования* («обогащения») этой примеси, которую затем уже подвергают спектральному анализу. Концентрирование достигается несколькими способами — избирательным осаждением самой примеси (другие элементы при этом остаются в растворе) или соосаждением ее с другим соответствующим элементом, избирательным экстрагированием; электролизом с ртутным катодом, возгонкой; с помощью ионообменной хроматографии и другими способами. В некоторых случаях одним из этих способов отделяют сам основной элемент, оставляя примесь в исходном растворе. Наиболее полное отделение достигается, когда оба элемента (или группа их), находясь в общем растворе (в жидкой фазе), после разделения также остаются в растворенном состоянии, что характерно при отделении («экстракции») одного (одних) элемента жидким растворителем от другого (других), с которым первый находится в общем растворе (так называемая «жидко-жидкостная экстракция»).

Для определения небольших содержаний молибдена также имеются химикоспектральные методы анализа [21, 308—310].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное описание определения содержания молибдена весовым методом — осаждением его  $\alpha$ -бензоиноксимом («купроном») и колориметрическим роданидным методом. Изложенный ниже колориметрический метод проводится визуальным способом, хотя измерение интенсивности окраски (оптической плотности) анализируемого раствора можно выполнить также на фотоколориметре модели ФЭК-М (см. стр. 315) или на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306) при длине волн 460 мкм.

#### Определение содержания молибдена весовым методом — осаждением $\alpha$ -бензоиноксимом (купроном)

(Сущность метода см на стр. 227. Общие указания на стр. 302 Приложений).

##### Необходимые реактивы

- 1 Аммиак плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- 2  $\alpha$ -бензоиноксим (купрон), ч. д. а.: 20 г реагента  $C_6H_5CH \cdot OH \cdot CNOH \cdot C_6H_5$  растворяют в 1 л ацетона
- 3 Бром, ч. д. а.
- 4 Железо-(II)-аммоний сернокислое закисное (соль Мора), ч. д. а.: 50 г соли растворяют в 1 л разбавленной (2:98) серной кислоты.
- 5 Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- 6 Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- 7 Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- 8 Кислота уксусная

9. Кислотная смесь. К 1,5 л воды приливают 300 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> (ч. д. а.), размешивают и приливают тонкой струей, при размешивании, 200 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> (ч. д. а.).

10. Натр едкий, ч. д. а. (10%-ный раствор).

11. Перекись натрия, ч. д. а.

12. Свинец уксуснокислый, ч. д. а., 50 г соли растворяют в 150—200 мл воды при размешивании. Если остается муть, прибавляют по каплям уксусную кислоту до полной прозрачности; раствор разбавляют водой до 1 л. Перед употреблением раствор фильтруют.

### *Выполнение определения*

3 г средней пробы сплава в виде мелкой стружки [1, 40] помещают в стакан емкостью 300—400 мл и растворяют в 50 мл смеси серной и азотной кислот.

*Примечание.* При содержании молибдена выше 1% берут для анализа 2 г сплава и растворяют в 35 мл смеси кислот.

Растворение проводят при умеренном нагревании на песчаной бане, покрыв стакан часовым стеклом.

По окончании растворения всей стружки снимают часовое стекло и выпаривают раствор до появления паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение 10 мин. Содержимое стакана охлаждают, приливают 100 мл разбавленной (5:95)  $\text{HCl}$ , нагревают до кипения и кипятят 8—10 мин для полного растворения всех растворимых солей (в нерастворимом остатке может находиться вольфрамовая кислота  $\text{H}_2\text{WO}_4$  желтого цвета и кремневая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , а при содержании в сплаве ниобия и тантала — также и их кислоты).

Осадок отфильтровывают и промывают 3—4 раза горячей разбавленной (5:95)  $\text{HCl}$  и 6—8 раз холодной водой. После этого осадок отбрасывают

#### *Примечания:*

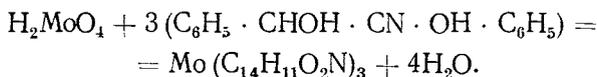
1. Осадок может быть использован для определения содержания в сплаве кремния (см. стр. 120 130) и вольфрама (см. стр. 272, 283).

2. Осадок вольфрамовой кислоты может удержать (адсорбировать) небольшие количества молибдена, который при выполнении арбитражных анализов определяют в этом осадке колориметрическим методом (см. стр. 276, 286).

Фильтрат (в стакане емкостью 400 мл) разбавляют холодной водой до 200—250 мл, тщательно охлаждают в проточной воде и приливают 10—15 мл раствора сернокислого закисного железа — аммония (соли Мора) для восстановления пятивалентного ванадия в четырехвалентный и шестивалентного хрома в трехвалентный.

К холодному раствору сплава приливают при размешивании 10—15 мл свежеприготовленного раствора  $\alpha$ -бензоиноксима, прибавляют некоторое количество беззольной бумажной массы,

вновь размешивают, затем приливают бромную воду до появления устойчивости желтой окраски, добавляют еще 5 мл раствора  $\alpha$ -бензоинноксима и перемешивают тщательно до коагуляции осадка (для полного осаждения молибдена необходим двух-трехкратный избыток реактива):



Раствору с осадком бензоинноксимата молибдена дают отстояться в течение 5—8 мин в проточной воде, затем отфильтровывают осадок на фильтр средней плотности и промывают его холодной разбавленной (1 : 99) HCl, содержащей  $\alpha$ -бензоинноксим (25 мл раствора этого реактива, см. необходимые реактивы, п. 2, в литре разбавленной HCl). Промывная жидкость должна быть предварительно охлаждена в проточной воде. Промывание осадка производят до полного удаления из него железа.

#### I вариант окончания анализа

Промытый осадок бензоинноксимата молибдена с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый (кварцевый) тигель, осторожно высушивают (не допуская сильного испарения жидкости), сжигают фильтр и органическую часть осадка, после чего прокаливают тигель при температуре не выше 500°С (во избежание улетучивания части MoO<sub>3</sub>).

Охлажденный в эксикаторе тигель с осадком MoO<sub>3</sub> взвешивают и находят вес трехокси молибдена. Обычно этот осадок оказывается несколько загрязненным окислами железа и др.; для выявления количества этих примесей и внесения соответствующей поправки в вес загрязненного осадка трехокси молибдена поступают следующим путем. Переносят этот осадок из тигля в стакан емкостью 150—200 мл и растворяют его при нагревании в течение 15—20 мин в 20—25 мл разбавленного (1 : 1) аммиака (стакан следует при этом накрыть часовым стеклом).

**Примечание.** Вместо аммиака осадок MoO<sub>3</sub> может быть растворен в 15—20 мл 10%-ного раствора NaOH.

Нерастворимый остаток окислов бурого цвета отфильтровывают на большой фильтр, промывают 6—8 раз горячим разбавленным (5 : 95) аммиаком и прокаливают (можно в том же тигле); найденный вес загрязнений вычитают из веса загрязненного осадка трехокси молибдена (см. выше) и по разности находят вес чистой трехокси молибдена. Содержание молибдена в сплаве вычисляют по формуле

$$\% \text{Mo} = \frac{A \cdot 0,66655 \cdot 100}{H},$$

где  $A$  — вес осадка чистой трехокси молибдена, г;  
 $H$  — навеска сплава, г;  
 0,66655 — пересчетный фактор.

**Примечание.** Вес осадка «загрязнений» не должен превышать 2—3 мг, в противном случае анализ должен быть повторен.

#### II вариант окончания анализа

Прокаленный осадок загрязненной трехокси молибдена (см. вариант I), не взвешивая, растворяют в стакане емкостью 200 мл при нагревании в 20—

25 мл разбавленного (1:1) аммиака в течение 15—20 мин (стакан следует накрыть часовым стеклом). Раствор отфильтровывают в стакан емкостью 400 мл и промывают нерастворимый остаток («загрязнения») на фильтре 6—8 раз горячим разбавленным (5:95) аммиаком. Аммиачный фильтрат, содержащий молибден, подкисляют разбавленной (1:2) уксусной кислотой и приливают еще избыток ее в количестве 20 мл. Раствор нагревают до кипения и осаждают молибден ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 20 мл 5%-ного раствора уксуснокислого свинца в виде молибденовоокислого свинца ( $\text{PbMoO}_4$ ). Раствор кипятят еще 1—2 мин для коагуляции осадка, дают ему отстояться в течение 20—30 мин и отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий небольшое количество бумажной беззольной массы. Осадок промывают 10—12 раз горячей разбавленной (2:100) уксусной кислотой, переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, затем осторожно (без воспламенения) озоляют фильтр и прокаливают осадок 15—20 мин при  $650^\circ\text{C}$  (не выше). Охладив тигель с осадком в эксикаторе, взвешивают его и находят вес осадка молибденовоокислого свинца.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{Mo} = \frac{A \cdot 0,2614 \cdot 100}{H},$$

где  $A$  — вес осадка молибденовоокислого свинца, г;

$H$  — навеска сплава, г;

0,2614 — пересчетный фактор.

### III вариант окончания анализа

Отфильтрованный и промытый осадок бензоиноксимата молибдена (см. I вариант) смывают с фильтра обратно в тот же стакан, в котором произошло осаждение, небольшим количеством воды (общий объем воды должен быть не более 150 мл). Приливают к раствору 10 мл аммиака плотностью около  $0,9 \text{ г/см}^3$  и добавляют 1 г перекиси натрия. Раствор нагревают до полного растворения осадка. Полученный раствор отфильтровывают от возможного малозаметного осадка гидрата железа и других соединений через фильтр с бумажной массой и промывают горячим разбавленным аммиаком (2:100). Если на фильтре окажется заметный осадок гидрата железа, его следует растворить в теплой, разбавленной (1:2) соляной кислоте и повторить осаждение раствором бензоиноксима для извлечения некоторого количества молибдена возможно окклюдированного этим осадком. После отфильтрования дополнительного осадка молибдена и промывания, как указано выше, его присоединяют к основному осадку бензоиноксимата молибдена и растворяют в аммиаке в присутствии перекиси натрия (см. выше).

Полученный аммиачный раствор (фильтрат), содержащий молибден, подкисляют разбавленной (1:2) уксусной кислотой, приливают избыток ее в количестве 20 мл и, начиная с осаждения молибдена ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) раствором уксуснокислого свинца, поступают дальше, так как описано во II варианте

### Определение содержания молибдена амперометрическим (полярометрическим) методом при отсутствии ванадия<sup>1</sup>

Сущность метода см. на стр. 230 [311—315]. Общие указания см на стр. 302 Приложений.

<sup>1</sup> Объемный физико-химический метод с электрометрическим установлением точки эквивалентности.

## Необходимая аппаратура

Амперометрическое определение (титрование) молибдена может быть проведено на одной из трех установок указанных ниже.

1. *С применением полярографа*, например визуального (модели Геоприбор-цветмет). Этот полярограф действует от любого источника постоянного тока, дающего возможность получать на концах реохорда напряжение от 1 до 4 в, например от аккумуляторов.

2. *Без использования полярографа*, но тоже с ртутным капельным («жидким») индикаторным электродом.

Кроме этого электрода, установка включает: насыщенный каломельный электрод сравнения;

электролитический (солевой) мостик (ключ); потенциометрический мостик; зеркальный гальванометр (или стрелочный гальванометр) с максимальной чувствительностью  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  а для контроля тока и шунт к нему; сопротивление (реостат); аккумулятор, мешалку; бюретку.

**Примечание.** Эта установка не требует полярографа, поэтому проще первой.

3. *Без применения ртутного капельного («жидкого») индикаторного электрода*, который заменяется двумя платиновыми («твердыми») индикаторными электродами (рис. 16).

Установка включает: гальванометр (может быть применен стрелочный гальванометр) с максимальной чувствительностью  $10^{-6}$  а для контроля тока; вольтметр для контроля э. д. с., приложенной к электродам, платиновые электроды из проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 14—16 мм (длина обоих электродов должна быть по возможности одинаковой). Каждый электрод вплавляется в стеклянную трубочку так, чтобы внутри ее выступал небольшой свободный кончик длиной 3—4 мм. В обе трубки наливают небольшое количество ртути для покрытия выступающих концов проволоки с целью их контактирования с другими приборами установки посредством медных проводов.

Оба платиновых электрода укрепляют прочно (неподвижно) в соответствующем держателе, соразмерном стакану («электролизеру»), в котором проводится титрование. Вместе с электродами неподвижно закрепляют стеклянную мешалку с лопастями.

Перемешивание раствора в процессе титрования осуществляется вращением самого стакана с раствором, для чего его помещают на диск, вращаемый патефонным мотором ( $n = 140$ — $160$  об/мин).

Для титрования применяют полумикро- (на 5—10 мл) или микробюретку (на 2 мл) в зависимости от содержания молибдена в сплаве.

**Примечание.** Установка, указанная в п. 3 (рис. 16), является достаточно удобной для работы и может быть собрана студентами; она предлагается для применения в данной работе.

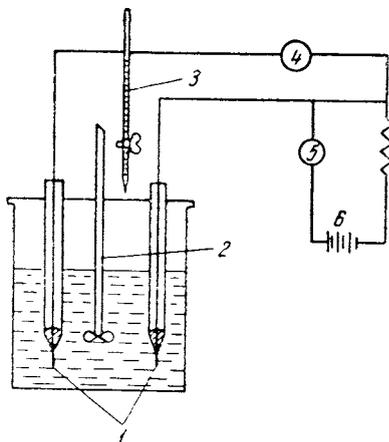


Рис 16. Схема установки для амперометрического титрования с двумя платиновыми индикаторными электродами:

- 1 — платиновые индикаторные электроды.
- 2 — мешалка с лопастями; 3 — бюретка.
- 4 — гальванометр; 5 — вольтметр; 6 — аккумулятор

### Необходимые реактивы

1. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
2. Кислота соляная, плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
3. Кислота уксусная 60—70%-ная, ч. д. а.
4. Метиловый красный, индикатор 0,1%-ный раствор
5. Натр едкий, ч. д. а.
6. Натрий уксуснокислый, ч. д. а., 20%-ный раствор.
7. Свинец азотнокислый Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ч. д. а. Примерно 1,62 г соли растворяют в 50—60 мл воды, переливают в раствор в мерную колбу емкостью 1 л, ополаскивают стакан 2—3 раза водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Далее разбавляют раствор водой до метки и хорошо перемешивают. Титр раствора на молибден (Т<sub>Мо</sub>) устанавливают по соответствующему стандартному образцу сплава в тех же условиях, как это рекомендуется для анализируемого образца сплава (см. Общие указания, стр. 302, п. 4, 6).

Примечание. Вместо стандартного образца сплава можно пользоваться титрованным раствором соли молибдена (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub> соответствующей концентрации. И в этом случае следует воспроизводить условия выполнения анализа, вводя для этого те же реактивы (количество раствора NaOH наливаемого в мерную колбу не должно превышать 10 мл).

### Выполнение определения

0,1—0,5 г средней пробы [1,40] сплава (чугуна, стали, ферромolibдена) в виде мелкой стружки или порошка (в случае ферромolibдена) помещают в стакан емкостью 300—400 мл и растворяют соответственно взятой навеске в 20—35 мл разбавленной (1 : 1) HNO<sub>3</sub> или HCl при нагревании на песчаной бане (в начале растворения стакан следует накрыть часовым стеклом).

В случае растворения сплава в HCl по прекращении реакции приливают 3—5 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать раствор до прекращения выделения бурых окислов азота (это относится и к растворению навески непосредственно в разбавленной HNO<sub>3</sub>).

Примечание. В случае выпадения осадка вольфрамовой кислоты раствор разбавляют 30—50 мл горячей воды, дают осадку отстояться в течение 30—40 мин, затем отфильтровывают его, промывают горячей 2%-ной (по объему) HNO<sub>3</sub> и присоединяют промывную жидкость к фильтрату. Осадок может быть использован для весового или объемного определения вольфрама (см. стр. 272, 283, 286)

К полученному одним из описанных способов раствору (фильтрату) приливают небольшими количествами при размешивании стеклянной палочкой 10%-ный раствор NaOH до появления небольшого, начального, не растворяющегося при размешивании осадка гидрата окиси железа и других соединений. Раствор с выпавшим осадком осторожно переливают через воронку в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую заранее налито 10—25 мл (соответственно навеске сплава) горячего (85—90° С) 10%-ного раствора NaOH; стакан ополаскивают 2—3 раза горячей водой, присоединяя ее к содержимому колбы.

Примечание. Количество раствора едкого натра, наливаемого в мерную колбу (10—25 мл), может быть увеличено в случае, если после пере-

ливания в мерную колбу раствора сплава и перемешивания этот раствор оказался бы кислым, что указывало бы на недостаточную предварительную нейтрализацию исходного кислого раствора сплава раствором едкого натра, предшествовавшую переливанию его в мерную колбу.

Слишком большой избыток раствора едкого натра также нежелателен, поскольку при последующем подкислении фильтрата от осадка гидратов (см. ниже) потребовалось бы много кислоты, что вызвало бы нежелательное разбавление раствора сплава.

Раствор в мерной колбе хорошо перемешивают и затем осторожно нагревают до кипения, периодически взбалтывая содержимое колбы во избежание выбросов (вскипания) и кипятят 3—5 мин.

Охладив колбу с содержимым до комнатной температуры, разбавляют его водой до метки и тщательно перемешивают. Отфильтровывают часть раствора (75—80 мл) через сухой фильтр в сухой стакан (если первые порции фильтрата окажутся мутными, то их следует перефильтровать или отбросить), отбирают пипеткой емкостью 10—25—50 мл (в зависимости от содержания молибдена) аликвотную часть фильтрата и переливают его в стакан емкостью 300 мл.

К раствору приливают разбавленную (1 : 1)  $\text{HNO}_3$  до слабокислой среды, приливают 10—15 мл 20%-ного раствора уксуснокислого натрия и 1—2 капли раствора метилового красного индикатора, раствор при этом должен стать красно-розового (оранжевого) цвета, в противном случае приливают к нему по каплям при размешивании разбавленную (1 : 1) уксусную кислоту до наступления указанной окраски (рН раствора около 4,5—5,5). Общий объем раствора должен быть около 50—60 мл; если необходимо, в соответствующих случаях приливают воду до этого объема и перемешивают.

Стакан с раствором, в который помещают два скрепленных платиновых индикаторных электрода и мешалку, ставят в гнездо подставки (диска), который приводят во вращение моторчиком, и титруют (при небольшом содержании молибдена (из микробюретки) раствором азотнокислого свинца при э. д. с. = 1,5 в; индикаторной электродной реакцией служит процесс окисления на аноде избыточных (т. е. введенных сверх эквивалентного количества) ионов свинца.

Раствор азотнокислого свинца в процессе титрования приливают небольшими количествами (по 0,1—0,2 мл) и после каждого спуска делают (перед отсчетом показаний гальванометра) небольшую паузу (1—1,5 мин).

Такой постепенный процесс титрования проводят до получения скачка, указывающего на процесс окисления ионов свинца на аноде.

Наступление конца титрования (точки эквивалентности) уснавливают измерением величины диффузионного тока, изменяющегося в процессе титрования. Для этого достаточны по 3

значения диффузионного тока, измеренные до и после наступления момента эквивалентности данной реакции.

На основании этих данных строят кривую титрования и по ней находят эквивалентный объем раствора азотнокислого свинца (см. ниже Примечание).

По пошедшему на титрование молибдена ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) эквивалентному количеству *мл* раствора соли свинца вычисляют содержание молибдена по формуле

$$\% \text{Mo} = \frac{V \cdot T_{\text{Mo}} \cdot 100}{H},$$

где  $V$  — число *мл* раствора азотнокислого свинца, пошедшее на титрование (см. Примечание 1);

$T_{\text{Mo}}$  — титр раствора азотнокислого свинца на молибден, *г*;  
 $H$  — навеска сплава (соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования), *г*.

Точность метода см. в табл. 11.

Примечания: 1. Для построения кривой титрования откладывают на оси абсцисс число *мл* раствора азотнокислого свинца, соответствующее значениям диффузионного тока каждой из трех точек до и после наступления момента эквивалентности, а на оси ординат — показания гальванометра в *мм*. Проводят через полученные серии точек две прямые линии, экстраполируют их до пересечения и находят значение эквивалентного объема  $V$  (числа *мл*) раствора азотнокислого свинца (см. стр. 231).

2. Перед употреблением платинового анода для следующего титрования образующийся на нем налет (осадок двуокиси свинца  $\text{PbO}_2$ ) должен быть растворен в теплой разбавленной (1 : 1)  $\text{HCl}$  и электрод промыт водой

### Определение содержания молибдена колориметрическим роданидным методом<sup>1</sup>

(Сущность метода см. на стр. 232. Общие указания см. на стр. 302 Приложений).

#### Необходимые реактивы

1. Аммоний молибденовокислый, ч. д. а. 0,1020 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и 0,1 г углеродистой стали (или железа Армко), не содержащей молибдена и других легирующих элементов, растворяют в 25 *мл* разбавленной (1 : 4) серной кислоты в стакане емкостью 200 *мл* при нагревании. После растворения навеску приливают 5 *мл* азотной кислоты плотностью 1,4  $\text{г/см}^3$  и упаривают раствор до паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение 3—5 *мин*. Охладив стакан приливают 20—25 *мл* воды, нагревают до кипения и кипятят 5—8 *мин*, после чего раствор вторично выпаривают до паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение 3—5 *мин*. После охлаждения приливают 30—40 *мл* воды,

<sup>1</sup> Здесь приводится описание одного из вариантов колориметрического метода определения содержания молибдена, не требующего экстрагирования окрашенного роданистого комплексного соединения. Измерение интенсивности окраски анализируемого раствора проводится визуально методом колориметрического титрования. Благодаря несложности аналитических операций и малой навеске сплава (0,2 г) анализ выполняется достаточно быстро и с удовлетворительной точностью получаемых результатов (см. табл. 11, стр. 247).

нагревают для растворения солей, вновь охлаждают раствор, переливают его в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и хорошо размешивают.

1 мл раствора содержит 0,00005 г Мо(Т<sub>Мо</sub>).

2 Аммоний надсерноокислый (персульфат), ч. д. а.

3 Аммоний роданистый (может быть заменен калиевой солью), ч. д. а. (10%-ный раствор).

Винноокислый калий — натрий (сегнетова соль), ч. д. а.; 25 г соли растворяют в 100 мл воды.

4 Железо серноокислое закисное, ч. д. а.; 27,8 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O растворяют в 1 л разбавленной (2:98) серной кислоты.

5 Калий двуххромовокислый, ч. д. а., 0,2830 г K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> растворяют в 200 мл воды; 1 мл раствора содержит 0,0005 г хрома (Т<sub>Cr</sub>).

5. Кислота азотная, ч. д. а., плотностью 1,4 г/мл<sup>3</sup>.

7. Кислота серная, ч. д. а., плотностью 1,84 г/мл<sup>3</sup>.

8. Кислота соляная, ч. д. а., плотностью 1,19 г/мл<sup>3</sup>.

9. Олово хлористое, ч. д. а., 20%-ный раствор; 200 г соли растворяют в 200 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/мл<sup>3</sup> при умеренном нагревании и периодическом помешивании раствора до полного просветления; после этого раствор разбавляют 800 мл воды и хорошо перемешивают. Раствор хранят в закрытом сосуде для предупреждения окисления хлористого олова. (С этой целью в раствор рекомендуется поместить несколько кусочков металлического олова)

### Выполнение определения

0,2 г средней пробы сплава [1, 40] в виде мелкой стружки помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 25 мл разбавленной (1:4) серной кислоты при нагревании на песчаной бане. После прекращения реакции растворения приливают небольшими количествами (по 3—5 капель) концентрированную азотную кислоту плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> до прекращения вспенивания раствора и продолжают нагревать раствор для окисления (разложения) карбидов, о чем судят по исчезновению темного мелкого осадка на дне колбы (за этим необходимо наблюдать тщательно, ибо значительная часть молибдена может находиться в карбидной форме, см. стр. 220, 221). Если осадок карбидов трудно поддается растворению, то следует прибавить еще некоторое количество (1—2 мл) концентрированной азотной кислоты и продолжать нагревание раствора; можно прибавить также (на кончике шпателя) сухой персульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

После разложения карбидов раствор выпаривают до паров SO<sub>3</sub>, которым дают выделяться в течение 5—8 мин. Охладив колбу наливают в нее 25—30 мл воды, нагревают до кипения и кипятят 5—8 мин для растворения всех солей.

Примечание В растворе может присутствовать небольшой хлопьевидный осадок кремневой кислоты H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, а также желтого цвета осадок вольфрамовой кислоты H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Колбу с полученным раствором охлаждают в проточной воде, переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают коническую колбу 3—4 раза небольшими количествами (по 5—6 мл) воды, которую присоединяют к раствору в мерной

колбе, разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают; если присутствует осадок, дают ему отстояться.

Для колориметрирования берут из мерной колбы пипеткой 20 мл раствора ( $\sim 0,04$  г сплава, см. Примечание) и переносят его в колориметрический градуированный цилиндр емкостью 100 мл с шлифованной пробкой или в коническую колбу (из бесцветного стекла) такой же емкости. В том случае, когда аликвотная часть анализируемого раствора составляет меньше 20 мл (15; 10; 5 мл), к раствору в колориметрическом цилиндре или в конической колбе приливают из бюретки или пипетки соответствующий объем воды—5, 10, 15 мл — до общего объема 20 мл.

Примечание. При содержании молибдена в сплаве выше 0,5 — до 1% берут для колориметрирования 10—15 мл раствора (0,02—0,03 г сплава). При более высоком содержании молибдена ( $>1$ —1,5%) аликвотная часть раствора может быть уменьшена до 5 мл, что соответствует 0,01 г сплава.

Одновременно готовят эталонный раствор, для чего в другой такой же колориметрический цилиндр или в коническую колбу (одинакового объема и одинакового сорта стекла) наливают из бюретки 20 мл раствора серноокислого закисного железа.

Примечание. В тех случаях, когда для колориметрирования берут менее 20 мл раствора сплава (см. выше примечание), то берут такое же количество мл раствора серноокислого закисного железа, дополняя его до 20 мл водой (см. выше).

В случае, если анализируемый сплав содержит хром, к эталонному раствору прибавляют раствор двуххромовокислого калия (см. Необходимые реактивы, п. 5) в количестве, соответствующем содержанию хрома в анализируемом сплаве с учетом аликвотной части раствора этого сплава, взятой для колориметрирования (см. выше)<sup>1</sup>.

Примечание. Если анализируемый сплав содержит вольфрам, то перед колориметрированием к обоим растворам (анализируемому и эталонному) прибавляют по 5 мл раствора виннокислого калия — натрия для связывания его в комплексе.

После этого к раствору сплава и к эталонному раствору приливают по 5 мл 10%-ного раствора роданистого аммония, хорошо размешивают их и затем приливают к каждому раствору 20%-ный раствор хлористого олова в таком же количестве, сколько мл анализируемого раствора было взято из мерной колбы (аликвотная часть) для колориметрирования (см. выше).

<sup>1</sup> Пример. Если анализируемый сплав содержит 2,5% Cr и для колориметрирования взято 20 мл его раствора, что соответствует  $\frac{1}{5}$  части исходной навески сплава (0,2 г), т. е. 0,04 г, то весовое содержание хрома в этой части исходной навески составит  $\frac{2,5 \cdot 0,04}{100} = 0,001$  г; следовательно, для введения такого количества хрома в эталонный раствор к нему следует прилить  $0,001 : 0,0605 = 2$  мл раствора двуххромовокислого калия.

После прибавления раствора хлористого олова оба раствора вновь размешивают; при этом эталонный раствор должен обесцветиться (должна исчезнуть красная окраска, вызванная возможным наличием в этом растворе некоторого количества трехвалентного железа); анализируемый раствор, если в нем содержится молибден, после исчезновения интенсивной темно-красной окраски от роданистого железа останется окрашенным в оранжево-красный цвет роданистым молибденом.

К бесцветному эталонному раствору приливают из бюретки емкостью 5—10 мл по каплям, хорошо перемешивая каждый раз, стандартный раствор молибдена (см. Необходимые реактивы, п. 1) до тех пор, пока интенсивность окраски этого раствора сравняется с окраской анализируемого раствора. Объемы обоих растворов в момент совпадения окрасок должны быть одинаковыми, для чего к анализируемому раствору приливают (из бюретки) столько же мл разбавленной (2 : 98) серной кислоты, сколько мл было прилито стандартного раствора молибдена к эталонному раствору. После этого анализируемый раствор перемешивают и, если интенсивность его окраски вследствие некоторого разбавления окажется слабее, чем у эталонного раствора, прибавляют к нему из бюретки несколько капель стандартного раствора молибдена, хорошо размешивая до совпадения окрасок.

**Примечание.** Прибавленное количество стандартного раствора молибдена к анализируемому раствору для выравнивания его окраски с окраской эталонного раствора должно быть точно отмерено по шкале бюретки для внесения поправки (путем вычитания этого количества) в число *мл* стандартного раствора молибдена, прилитого к эталонному раствору до момента наступления равной интенсивности окрасок обоих растворов (см. формулу для вычисления содержания молибдена).

Весь процесс колориметрирования (титрования и наблюдения окрасок) следует проводить достаточно быстро, так как с течением времени интенсивность окраски ослабевает.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\frac{(V - V') \cdot T_{\text{Мо}} \cdot 100}{H},$$

где *V* — число *мл* стандартного раствора молибдена, прилитого к раствору серноокислого закисного железа для получения эталонного раствора;

*V'* — число *мл* стандартного раствора молибдена, прилитого к анализируемому раствору для дополнительного выравнивания интенсивности его окраски с окраской эталонного раствора (см. выше Примечание);

*H* — часть исходной навески, соответствующая взятой для колориметрирования аликвотной части раствора, г.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для молибдена

Удельный вес . . . . .	10,2.
Температура плавления . . . . .	около 2620° С.
Температура кипения . . . . .	4700° С.

Атомный вес молибдена  
и молекулярные веса его оксидов и сульфида<sup>1</sup>.

Атомный вес Мо . . . . . 95,94

Соединение	Молекулярный вес
МоО . . . . .	111,9394
Мо <sub>2</sub> О <sub>3</sub> . . . . .	239,8782
МоО <sub>2</sub> . . . . .	127,9388
Мо <sub>2</sub> О <sub>5</sub> . . . . .	271,877
МоО <sub>3</sub> . . . . .	143,9382
МоS <sub>3</sub> . . . . .	192,132

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

Мо на МоО <sub>3</sub> . . . . .	1,5003
Мо на МоS <sub>3</sub> . . . . .	2,0026
МоО <sub>3</sub> на Мо . . . . .	0,66655
PbМоО <sub>4</sub> на Мо . . . . .	0,2614
(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>2</sub> МоО <sub>2</sub> (оксихинолинат) на Мо . . . . .	0,23050

Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем (пар), относящихся к определению содержания молибдена:

$$E_0 \frac{\text{Cr}^{3+} + e^-}{\text{Cr}^{2+}} = -0,41 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Zn}^{2+} + 2e^-}{\text{Zn}} = -0,763 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{TiO}^{2+} + e^- + 2\text{H}^+}{\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} = +0,1 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Sn}^{4+} + 2e^-}{\text{Sn}^{2+}} = +0,15 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{MoO}_2^{2+} + e^- + 2\text{H}^+}{\text{MoO}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} = +0,5 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Fe}^{3+} + e^-}{\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в.}$$

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов элементов в табл. 3 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

$$E_0 \frac{\text{Hg}_2^{2+} + 2e^-}{2\text{Hg}} = +0,798 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+}{\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = +1,00 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+}{2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} = +1,36 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = +1,52 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Ce}^{4+} + e^-}{\text{Ce}^{3+}} = +1,61 \text{ в.}$$

Таблица 11

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания молибдена весовым ( $\alpha$ -бензоинноксимвым), амперометрическим и колориметрическим роданидным методами (см. стр. 52)

При содержании молибдена		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)	
выше	до	весовой ( $\alpha$ -бензоинноксимвым) и амперометрический методы	колориметрический роданидный метод
—	0,05	$\pm 0,0075$	$\pm 0,0075$
0,05	0,20	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$
0,20	10	$\pm 0,015$	$\pm 0,020$
1,0	2,50	$\pm 0,025$	$\pm 0,035$
2,50	5,0	$\pm 0,035$	—
5,0	10,0	$\pm 0,065$	—
10,0	15,0	$\pm 0,080$	—
15,0	—	$\pm 0,10$	—

## Глава IX

### НИКЕЛЬ

Никель был выделен впервые в 1751 г. Кронштедтом

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Никель подобно хрому является часто встречающимся легирующим компонентом железных сплавов сталей, чугунов и сплавов на основе других элементов, имеющих применение в машиностроении. В сталях некоторых марок и в других сплавах никель составляет их основу (X15H60, X20H80).

Стали значительного числа марок содержат никель в количестве 0,25—0,4%, который представляет собой техническую примесь, попадающую в них из скрапа (так называемый остаточный никель).

В низко- и среднелегированных сталях содержание никеля находится в пределах от нескольких десятых долей процента до 3—4%. В высоколегированных сталях со специальными свойствами (нержавеющие, кислотостойкие, жаростойкие, жаропрочные, магнитные, немагнитные и др.) содержание никеля достигает 8—25%, а в отдельных сплавах 35—80% (инвар, платинит, элинвар, нихромы и др.). Содержание никеля в сталях отдельных марок и чугунах приведено в табл. 2 Приложений.

Никель в большинстве случаев содержится в сплавах одновременно с хромом в широком интервале соотношений.

#### 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

##### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ

Никель является одним из немногих легирующих элементов, не образующих карбидов.

В сталях и чугунах никель находится в состоянии твердого раствора в железе. Поскольку никель не образует карбидов, можно не опасаться «потери» его в нерастворимом остатке карбидов. Хромоникелевые, хромоникелево-вольфрамовые и другие сплавы можно растворять в соляной кислоте плотностью

1,19 г/см<sup>3</sup>, либо в разбавленной (1:1). Их можно растворять также в разбавленной (1:4) серной кислоте. В большинстве случаев после растворения навески в указанных кислотах проводят окисление раствора азотной кислотой для перевода железа в трехвалентное и для разложения карбидов хрома, ванадия, молибдена, вольфрама и др. При этом может образоваться желтый осадок вольфрамовой кислоты  $H_2WO_4$ . Может присутствовать также аморфный осадок кремневой  $H_2SiO_3 \cdot n H_2O$ , ниобиевой  $HNbO_3$  и танталовой  $HTa_6O_9$  кислот.

Сплавы с высоким содержанием никеля и хрома можно растворять в смеси соляной и азотной или серной и азотной кислот, а в отдельных случаях с прибавлением хлорной кислоты для последующего разложения стойких карбидов других элементов путем выпаривания раствора до выделения паров этой кислоты.

Никель образует в растворе ионы  $Ni^{2+}$  и реже  $Ni^{3+}$  (в щелочном растворе), а также некоторые комплексные ионы, отдельные из которых рассматриваются ниже.

Для определения содержания никеля в железных и других сплавах применяют объемные, весовые, колориметрические и электрохимические методы с применением физико-химических приборов (потенциометра, фотоколориметра, полярографа и др.). Применяются также спектральные методы.

### Весовые методы

Наиболее распространенным методом весового определения содержания никеля является диметилглиоксимовый метод Л. А. Чугаева [316,1 (стр. 323—329)].  $\alpha$ -диметилглиоксим (ди-ацетилдиоксим)  $C_4H_8O_2N_2$ , предложен им в 1905 г. в качестве реактива на никель. Это соединение является одним из первых органических соединений, получивших применение в неорганическом анализе; до этого М. А. Ильинским [317] в 1884 г. был предложен органический реактив на кобальт  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол. Диметилглиоксим до настоящего времени является непревзойденным реактивом для определения никеля (так же, как и реактив Ильинского для определения кобальта). При помощи диметилглиоксима определение никеля может быть проведено не только весовым, но также и объемным и колориметрическим методами (см. ниже). Этим реактивом никель может быть отделен от большинства других элементов. Реактивы Л. А. Чугаева  $\alpha$ -диметилглиоксим и М. А. Ильинского  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол стали классическими представителями органической группы реактивов. Они дали начало новому направлению в аналитической химии — применению органических соединений для анализа неорганических веществ, число которых с тех пор возросло до многих сотен. Такой успех органических реактивов объясняется их высокими аналитическими свойствами — большой специфичностью (избирательностью), высокой чувствительностью, способностью образовывать прочные комплексные соединения, от-



При повышенном содержании в растворе кобальта последний должен быть также предварительно окислен в трехвалентный персульфатом аммония или перекисью водорода в аммиачной среде; кроме того, в этом случае добавляют избыток диметилглиоксима, так как часть его расходуется на образование растворимого комплексного соединения с кобальтом. Избыток диметилглиоксима необходим и при наличии в растворе меди.

Трехвалентный кобальт может быть связан также цианистым калием в прочный комплексный ион  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , устойчивый в присутствии 40%-ного раствора формальдегида. Никель при этом также связывается в комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , который в присутствии формальдегида разлагается с образованием  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , в результате чего никель при этих условиях может быть затем количественно осажден диметилглиоксимом.

Медь  $\text{Cu}^{2+}$  также образует с диметилглиоксимом окрашенное растворимое соединение.

В присутствии  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  и повышенного содержания  $\text{Mn}$  осаждение никеля диметилглиоксимом лучше проводить в уксуснокислом растворе.

Отфильтрованный и промытый осадок диметилглиоксимата никеля может быть затем высушен при 105—115° С без изменения его состава и взвешен. Фактор для пересчета на никель равен 0,20319.

Этот вариант окончания весового определения рекомендует-ся применять при низком содержании никеля (до 0,5%), так как точность результатов повышается из-за высокого молекулярного веса оксима никеля (288,94) и относительно малого содержания в этой молекуле самого никеля, а вследствие этого и малой величины пересчетного фактора (см. выше).

При этом варианте осадок оксима никеля следует фильтровать в тигель-фильтр, в котором его затем высушивают и взвешивают.

Однако сама техника фильтрования осадка и последующее его высушивание при 105—115° С требуют много времени; поэтому такой способ может быть применен только для контрольных (арбитражных) определений никеля.

При рядовых анализах (ускоренных, маркировочных) промытый осадок оксима никеля осторожно высушивают в фарфоровом тигле, затем сжигают фильтр и органическую часть осадка и прокалывают его при 800—825° С, в результате чего получают закись никеля  $\text{NiO}$ , которую и взвешивают. Фактор пересчета закиси никеля на никель — 0,78584.

С целью проверки чистоты полученного осадка закиси никеля (так же, как и оксима никеля) он может быть сплавлен или растворен в соляной кислоте, никель выделен электролизом из аммиачного раствора или оттитрован раствором трилона Б в аммиачной среде в присутствии индикатора мурексида [20].

*Пиридиново-роданидный* метод [319] определения содержания никеля основан на осаждении никеля роданистым аммонием  $\text{NH}_4\text{CNS}$  и пиридином  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (сокращенно  $\text{Py}$ ) при нагревании раствора до кипения. При охлаждении и помешивании выпадает голубой осадок состава  $(\text{NiPy})_4(\text{CNS})_2$ , молекулярный вес которого равен 491,29. Отфильтрованный и промытый (сначала холодным раствором смеси роданистого аммония и пиридина, далее смесью разбавленного спирта с роданистым аммонием и пиридином, а затем абсолютным спиртом с небольшим количеством пиридина и, наконец, эфиром тоже с небольшим количеством пиридина) осадок высушивают в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Фактор для пересчета на никель 0,11950.

*Оксихинолиновый* (сокращенно оксиновый) метод [320] определения содержания никеля выполняется так: к нейтральному раствору никеля прибавляют уксуснокислый аммоний и ледяную уксусную кислоту, нагревают раствор до  $60^\circ\text{C}$  и осаждают никель спиртовым раствором оксихинолина. Раствор продолжают умеренно нагревать до тех пор, пока осадок не станет кристаллическим. Осадок отфильтровывают, промывают его сначала теплой, а потом холодной водой, высушивают при  $110^\circ\text{C}$  до постоянного веса и взвешивают в виде  $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (молекулярный вес осадка 383,05; фактор для пересчета на никель 0,15327). Если высушивать осадок до постоянного веса при  $130^\circ\text{C}$ , то он теряет воду и получится  $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  (молекулярный вес осадка в этом случае 347,02; фактор для пересчета на никель 0,16918).

Отфильтрованный и промытый осадок оксихинолята может быть растворен в 2-н. растворе  $\text{HCl}$  и определение закончено объемным бромид-броматным методом [1 (стр. 159—161), 321]

### Объемные методы

Для определения никеля в железных и других сплавах объемным путем применяют два метода.

#### *Диметилглиоксимовый метод [1, 322—324]*

Этот метод определения содержания никеля основан на приведенной выше реакции осаждения никеля диметилглиоксимом в аммиачной среде в присутствии винной или лимонной кислот для связывания в комплексные соли  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др. Титрование может быть проведено также в уксуснокислой среде спиртовым раствором диметилглиоксима.

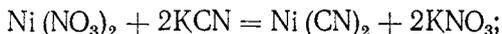
Раствор диметилглиоксима (спиртовый или щелочной) приливают к анализируемому раствору из бюретки при сильном взбалтывании до тех пор, пока капля взятого из колбы стеклянной палочкой раствора, нанесенная на индикаторную бумажку (фильтровальная бумага, пропитанная спиртовым раствором ди-

метилглиоксима и высушенная на воздухе), не перестанет вызывать появление слабо-розового пятна (пятно на индикаторной бумажке должно остаться бесцветным или окрашенным в цвет самого анализируемого раствора). Ввиду того что отбираемая для пробы стеклянной палочкой капля раствора может содержать осадок оксима никеля, который окрасит пятно на индикаторной бумажке, последнюю покрывают фильтровальной бумагой, через которую капля проникает на индикаторную бумажку; осадок же остается на верхней бумаге. Этим устраняется возможность допущения ошибки в установлении конца титрования.

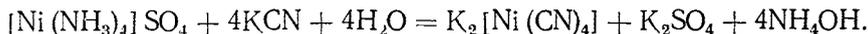
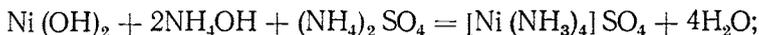
Титр раствора диметилглиоксима на никель ( $T_{Ni}$ ) устанавливают по с. о. стали (чугуна) в тех же условиях, в каких определяют никель данным методом. Определению никеля описанным методом мешают медь и кобальт; медь может быть отделена в виде металла вытеснением ее металлическим цинком или алюминием (восстановленное этими металлами железо, содержащееся в растворе, должно быть затем перед титрованием никеля окислено (см. стр. 250). Кобальт может быть связан в цианистый комплекс (см. выше весовые методы).

#### *Цианометрический метод (Мура) [1 (стр. 330—331, 325)]*

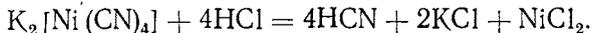
Этот метод определения содержания никеля основан на образовании бесцветного комплексного соединения ионами  $Ni^{2+}$  с  $CN^-$ , растворимого в воде и в аммиаке:



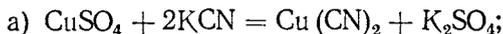
В аммиачной среде сначала образуется комплексное соединение синего цвета аммиаката никеля, которое затем вступает в реакцию с KCN:



Кислые растворы недопустимы вследствие разложения цианистых соединений (!) с выделением ядовитого газа HCN:



В случае присутствия в растворе меди и кобальта они также вступают в реакцию с цианистым калием, мешая определению никеля:

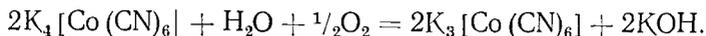


В присутствии никеля или железа и никеля предполагается, что медь образует только простую цианистую соль (реакция а).

Кобальт взаимодействует с цианистым калием по реакции



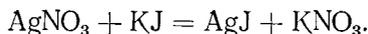
Под влиянием кислорода воздуха комплексное соединение кобальта частично окисляется:



При содержании Си и Со до 0,1% их влияние на определение никеля (особенно при больших его содержаниях) практически не сказывается; при более высоком содержании они должны быть предварительно отделены.

Железо, марганец, хром, ванадий и вольфрам не мешают определению никеля цианометрическим методом при условии прибавления к раствору винной или лимонной кислот.

Ввиду того что реакция между ионами никеля  $\text{Ni}^{2+}$  и цианида  $\text{CN}^-$  протекает без внешних видимых изменений (эффекта), при титровании применяют индикатор — йодид серебра  $\text{AgJ}$  (осадок), который вступает в реакцию с  $\text{KCN}$  только после полного завершения указанной реакции с никелем, образуя растворимое комплексное соединение  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Для образования  $\text{AgJ}$  в анализируемый раствор вводят перед титрованием отмеренный объем раствора  $\text{AgNO}_3$  и раствор  $\text{KJ}$ , в результате чего раствор сплава мутнеет:



Титрование считается законченным, когда раствор станет совершенно прозрачным (без опалесценции):



Титр раствора  $\text{KCN}$  на никель ( $T_{\text{Ni}}$ ) устанавливают по с. о. в тех же условиях, в каких определяют никель данным методом.

Титрование никеля может быть проведено потенциометрическим, в том числе некомпенсационным методом [1 (стр. 42—50), 10, 15, 17, 76].

**Примечание** Ввиду того что цианистые соли являются сильными ядами, все операции с ними должны проводиться с крайней осторожностью, нельзя допускать подтекания кранов бюретки, нужно часто промывать посуду и рабочее место, а также мыть руки. Нельзя сливать отработанные и другие растворы, содержащие цианистые соединения в сосуды, где имеются кислые растворы, так как при этом происходит выделение газообразной цианистоводородной кислоты (запах чеснока), концентрация которой в воздухе выше 0,0003 мг/л опасна для жизни<sup>1</sup>.

Объемное определение содержания никеля может быть проведено также путем титрования раствором трилона Б.

<sup>1</sup> См. Правила техники безопасности на стр. 319, п. 6 Приложений и литературу [25].

## Колориметрические методы

В числе колориметрических методов определения содержания никеля широкое применение имеет метод с использованием реактива Чугаева — диметилглиоксима [1 (стр. 50—56, 331—334), 4, 8, 10, 15, 17, 18, 23, 30, 33—36, 76, 212, 326, 327].

Имеются два варианта этого метода.

Первый метод основан на образовании в слабоаммиачном растворе при отсутствии окислителей суспендированного (в коллоидном состоянии) осадка диметилглиоксимата никеля  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ , окрашивающего раствор в красный цвет.

Полученное соединение никеля может быть извлечено (экстрагировано) встряхиванием окрашенного раствора с небольшим количеством хлороформа [328]. При этом хлороформенный раствор окрашивается в желтый цвет. Таким путем достигается повышение интенсивности окраски за счет уменьшения объема раствора и отделение других элементов, ионы которых своей окраской могли бы мешать определению никеля или снижать чувствительность метода.

Другой вариант колориметрического метода определения содержания никеля основан на образовании растворимого комплексного соединения никеля проведением реакции с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя (персульфата аммония, брома, йода и др.). Это соединение никеля имеет красный цвет. Имеются литературные данные [1 (стр. 50—56, 331—334), 8, 11, 17, 18, 23, 30, 33—36, 76, 250, 326, 327], указывающие, что окрашенный комплекс никеля представляет собой соединение его двухвалентного иона с нестойким продуктом окисления диметилглиоксима (при соотношении никеля к диметилглиоксиму, равному 1:2 или 1:3, в зависимости от избытка окислителя).

По данным Файгля [4, 125, 329], растворимый окрашенный комплекс никеля с диметилглиоксимом имеет общий состав  $\begin{matrix} \text{ДГ} \\ \text{ДГ} \end{matrix} \text{Ni} = 0$ , в котором никель четырехвалентен (здесь ДГ — сокращенное обозначение остатка молекулы диметилглиоксима); однако это не подтверждается более поздними исследованиями. Большой избыток окислителя может вызвать обесцвечивание раствора.

В обоих вариантах, поскольку они проводятся в щелочной среде, мешающее влияние железа, хрома и марганца устраняется прибавлением к раствору лимонной или винной кислот или их солей, например виннокислого калия — натрия (сегнетовой соли).

Определению никеля по второму варианту не мешают: хром — до 18%, вольфрам — до 18%; кобальт — до 1,5%, молибден — до 3%; ванадий — до 1%; титан — до 2% и медь — до 2% [330, 331]. Для отделения никеля от некоторых элементов,

мешающих его определению, а также в других случаях диметилглиоксимат никеля может быть экстрагирован хлороформом или отделен ионообменным способом и затем определен колориметрическим методом [328, 332, 333]. Измерение интенсивности окраски можно проводить визуальным методом (на фотометре модели ФМ; колориметре Дюбоска модели КОЛ-1), методом шкалы цветных эталонов [334] и другими способами (за исключением колориметрического титрования), на фотоколориметре модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315) или на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306).

При измерении следует пользоваться светофильтром с областью пропускания 450—480 мк. Чувствительность метода 0,003 мг никеля в 50 мл раствора.

Кроме описанных колориметрических методов определения никеля с диметилглиоксимом могут быть использованы также:

а) метод с применением дитиооксалата калия  $K_2C_2O_2S_2$ . Содержание никеля определяют по красной окраске нейтрального или уксуснокислого раствора. Реакция обладает высокой чувствительностью, однако большинство других элементов также дает окрашенные соединения;

б) метод с применением тиокарбоната калия  $K_2CS_3$ . Содержание никеля определяют по ало-красной (до буро-красной) окраске аммиачного раствора [334], вызванной комплексным ионом  $[Ni(CS_3)_3]^{4-}$ .

## Электрохимические методы

### Электровесовой метод

Никель (кобальт) может быть осажден на катоде из сильно-аммиачного раствора, содержащего серноокислый аммоний, силой тока 0,5—1 а при напряжении 3—4 в. Электролит не должен содержать элементов, образующих гидраты Fe, Al, Cr, Mn и др., а также солей Cu, Zn, Ag, осаждающихся из аммиачного раствора вместе с Ni. Азотнокислые соли затрудняют осаждение Ni и должны поэтому также отсутствовать.

*Полярографический метод* [1 (стр. 69—74) 8, 10, 12, 15, 17, 76, 311, 335, 336—339]

Потенциал полуволны  $E^{1/2}$  никеля  $Ni^{2+}$  по отношению к насыщенному каломельному электроду (нас. к. э.) сравнения в нейтральном или кислом растворе равен —1,09 в; в одномолярном растворе  $NH_4OH$  или  $NH_4Cl$  он равен —1,14 в, а в одномолярном растворе KCN —1,42 в (по другим данным —1,44 в).

Никель восстанавливается на капельном ртутном электроде (катоде) из раствора (электролита), содержащего щелочные металлы («фон»), а также тогда, когда он содержится в элект-

ролите в виде комплексных соединений — аммиаката, роданида, пиридина и др.

При этих условиях получается хорошо выраженный диффузионный ток, величина которого пропорциональна концентрации никеля.

Для подавления полярографического максимума в электролит вводят желатин, агар-агар, столярный клей и другие поверхностно-активные вещества; при этом потенциал полуволны никеля почти не меняется или сдвигается к более положительным значениям.

При отсутствии в электролите комплексообразующих реагентов (раствора аммиака, пиридина, роданида) потенциалы полуволны никеля и кобальта настолько близки, что их смесь дает одну общую волну.

В аммиачной среде разница в значениях потенциалов комплексов (аммиакатов) этих элементов достигает большой разницы, что дает возможность наблюдать две волны, однако и они оказываются недостаточно разделенными (выраженными), что не дает возможности измерить высоту каждой из них с необходимой точностью.

Хорошее разделение волны никеля и кобальта достигается при добавлении к электролиту пиридина  $C_5H_5N$  или роданида  $KCNS$ . Обе добавки вызывают сдвиг волн как никеля, так и кобальта в сторону более положительных значений потенциалов, однако волна никеля испытывает больший сдвиг; при этом в присутствии роданида разделение волн несколько больше.

«Фон пиридина плюс хлорид пиридиния является лучшим для определения содержания никеля в присутствии больших количеств кобальта; потенциалы полуволн их в этих условиях различаются на 0,3 в (см. Примечание 1, стр. 270).

Никель дает хорошо выраженный диффузионный ток и в среде цианида; в одномолярном растворе  $KCN$  потенциал полуволны  $Ni = -1,42$  или  $-1,44$  в.

С увеличением концентрации  $KCN$  потенциал полуволны сдвигается к более положительным значениям. Это характерно и в отношении других комплексообразователей.

Железо  $Fe^{3+}$  при значительном его содержании мешает полярографическому определению большинства элементов. Осаждение  $Fe^{3+}$ -ионов в виде гидрата в присутствии пиридина служит хорошим способом отделения даже больших его количеств от  $Ni$ ,  $Co$  и  $Cu$ ; высоты волн  $Ni$  и  $Co$  после такого осаждения железа получаются такими же, как и в его отсутствии.

Небольшие количества хрома  $Cr^{3+}$  полностью осаждаются с железом  $Fe^{3+}$  в указанных условиях, и волна хрома не обнаруживается; в присутствии железа хром не осаждается.

Никель может быть определен полярографическим методом в сплавах с высоким содержанием железа (чугуны, стали, ферросплавы) при прибавлении к электролиту фтористого натрия, ко-

торый, с одной стороны, создает рН раствора, равный около 5 ( $\pm 1$ ); с другой стороны, образует фторид железа, в виде которого большая часть железа при указанном рН выпадает в виде кристаллического осадка. Никель при этом не соосаждается (или соосаждается весьма незначительно). Небольшие количества железа могут образовать с фторидом натрия комплексное соединение, не мешающее полярографическому определению содержания никеля. В присутствии кобальта получаются две волны, но они недостаточно четко разделяются.

Марганец  $Mn^{2+}$  в электролите, содержащем пиридин, не мешает определению никеля, так как он получает более отрицательный потенциал.

Медь  $Cu^{2+}$  в пиридиновом электролите дает две волны восстановления, которые находятся в области более положительных значений потенциалов, чем волна никеля, и при содержании ее, равном или меньшем содержанию никеля (и кобальта), она не мешает: при большем содержании меди (в 10—15 раз) она должна быть предварительно отделена (но не обязательно полностью).

Полярографическую волну анализируемого раствора сравнивают с высотой волны, полученной при полярографировании раствора стандартного образца с известным содержанием никеля или титрованного (стандартного) раствора соли никеля, и вычисляют его содержание в исследуемом сплаве (см. стр. 269).

Можно указать также на амперометрический (поляриметрический) метод определения никеля титрованием раствором двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) [17, 20] или раствором диметилглиоксима [340, 341].

Для определения содержания никеля в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд методов спектрального анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное изложение практического выполнения определения содержания никеля весовым, колориметрическим и полярографическим методами, имеющими практическое применение в заводских и исследовательских лабораториях.

#### Определение содержания никеля весовым методом (реактивом Чугаева — диметилглиоксимом)

(Сущность метода см. на стр. 249. Общие указания см. на стр. 302).

##### *Необходимые реактивы:*

1. Аммиак, ч. д. а., водный 25%-ный раствор.
2. Аммоний персульфат (надсернистый), ч. д. а.
3. Аммоний уксуснокислый (30%-ный раствор), ч. д. а.

4. Аммоний хлористый (10%-ный раствор), ч. д. а.

5. Диметилглиоксим, ч. д. а., аммиачный и спиртовой растворы.

Для приготовления аммиачного раствора мелкоизмельченный порошок диметилглиоксима растворяют при встряхивании в 25%-ном растворе аммиака до насыщения. Или же 5 г мелкоизмельченного диметилглиоксима растворяют в 500 мл разбавленного (1:1) раствора аммиака. При приготовлении спиртового раствора 5 г мелкоизмельченного диметилглиоксима растирают в фарфоровой ступке с 20 мл 96-градусного спирта, затем раствор переливают в сосуд, содержащий 470 мл такого же спирта, и растворяют его далее путем тщательного встряхивания. Если окажется нерастворимый остаток, то его отфильтровывают.

6. Индикаторная бумага—конго.

7. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

8. Кислота винная или лимонная (30%-ный раствор). (Вместо самих винной или лимонной кислот можно применять их соли, увеличив соответственно концентрацию растворов)

9. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

10. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.

11. Кислота уксусная 60%-ная, ч. д. а.

12. Кислота хлорная 40—70%-ная, ч. д. а.

13. Кислота щавелевая, ч. д. а.

14. Натр едкий (10%-ный раствор).

15. Пирофосфат натрия Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, ч. д. а.

### Выполнение определения

0,1—4 г (см. ниже Примечание) средней пробы [1, 40] стали или чугуна в виде мелкой стружки помещают в стакан емкостью 200—300 мл и растворяют ее в соответствии с навеской (см. ниже Примечание) в 10—35 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>. Растворение ведут при умеренном нагревании, на песчаной бане, держа стакан покрытым часовым стеклом.

Примечание. Величина навески и число мл HCl для ее растворения должны быть следующими:

Содержание никеля, %	Навеска, г	Количество HCl для растворения, мл
0,05—0,2	4—3	30—35
0,2—0,5	3—2	30—25
0,5—1,5	2—1	25—20
1,5—5	1—0,5	20—15
5—10	0,5—0,3	20—15
10—20	0,3—0,2	15
20—50	0,2—0,1	10

По прекращении растворения к горячему раствору приливают 2—5 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> (через носик стакана, немного сдвинув часовое стекло) и продолжают нагревать его до полного разложения темного мелкого осадка карбидов (при определении никеля в чугуне в нерастворимом остатке может содержаться графит в виде более крупных, легко всплывающих частичек, которые в азотной кислоте не растворяются). В случае присутствия в стали вольфрама выпадает желтый осадок вольфрамовой кислоты H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (может оказаться также бесцветный аморфный осадок кремневой кислоты H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O). Если осадок карбидов азотной кислотой не разлагается, то в случае

контрольного определения содержания никеля к раствору приливают 10—25 мл (в зависимости от навески) разбавленной (1 : 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают его до появления густых паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться в течение 3—5 мин (в это время к содержимому стакана можно прибавлять небольшими количествами кристаллический надсерноокислый аммоний для более быстрого разложения карбидов).

Примечание При маркировочных определениях содержания никеля осадок карбидов можно не разлагать выпариванием с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В этом случае после растворения всей стружки и окисления раствора азотной кислотой поступают с раствором так, как указано ниже (см. ниже Примечание 1).

После окисления раствора азотной кислотой его выпаривают досуха (если раствор сплава был выпарен до паров  $\text{SO}_3$  для разложения карбидов, то в этом случае его не выпаривают досуха, а приливают к охлажденному остатку 75 мл холодной воды, нагревают для растворения всех солей и отфильтровывают нерастворимый остаток, как указано ниже; см. также Примечание 2 ниже). Сухой остаток смачивают после охлаждения 5—15 мл (в зависимости от навески)  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, вторично выпаривают его досуха и выдерживают на песчаной бане при 130°С 20—25 мин для перевода кремневой кислоты в нерастворимое состояние (см. определение кремния на стр. 118, 130). После охлаждения к сухому остатку приливают 5—15 мл (в зависимости от навески)  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и дают ему постоять 5 мин, затем приливают 75 мл горячей воды и нагревают до умеренного кипения для растворения всех солей.

Горячий раствор тут же фильтруют через бумажный фильтр или через слой бумажной массы в цилиндрической воронке в стакан емкостью 300—500 мл. Далее переносят осадок ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  и др.) на фильтр и промывают его (одновременно со стаканом, в котором проводилось растворение) 5—7 раз горячим 3%-ным (по объему) раствором  $\text{HCl}$ , давая каждый раз промывной жидкости стекать до конца в тот же стакан с анализируемым раствором (необходимо следить, чтобы носик воронки не касался фильтрата, см. Примечание 2).

#### Примечания:

1. Поскольку никель не образует карбидов и в нерастворимом остатке могут задержаться лишь следы никеля, при ускоренных определениях никеля или при содержании Si менее 0,5% и W менее 1—2% раствор сплава после окисления его азотной кислотой можно не выпаривать досуха, а непосредственно фильтровать для отделения нерастворимого остатка ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  и карбидов).

2. Если в промытом осадке имеется заметное количество  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (при содержании W в сплаве выше 2%), то при контрольных (арбитражных) определениях содержания никеля промытый осадок обрабатывают на фильтре (подставив под воронку другой стакан) 3%-ным раствором  $\text{NaOH}$  до полного растворения желтого осадка  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . После этого осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Под воронку подставляют другой стакан емкостью 100—150 мл и наливают на

фильтр небольшими количествами (по 1,5—2 мл) всего 6—8 мл горячей разбавленной (1 : 1) HCl для растворения гидрата закиси никеля (на фильтре не должно остаться окрашенного осадка) и промывают фильтр 3—5 раз горячей разбавленной (5 : 95) HCl, давая стекать промывочной жидкости в тот же стакан. Солянокислый раствор в стакане выпаривают на песчаной бане досуха, охлаждают, приливают к остатку 5 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и вторично выпаривают досуха. Сухой остаток выдерживают при 125—130° С 20—25 мин, затем охлаждают стакан, смачивают сухой остаток 3—4 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и дают постоять около 3 мин. Далее приливают 20—25 мл горячей воды, нагревают при умеренном кипении 2—3 мин, отфильтровывают нерастворимый осадок (кремневой кислоты и др.) и промывают его 2—3 раза горячей водой (давая ей стекать в тот же стакан). Полученный фильтрат присоединяют к основному раствору сплава (т. е. к фильтрату от осадка вольфрамовой кремневой кислот и др. см. стр. 260).

В полученном одним из описанных способов (в зависимости от приведенных условий) растворе сплава (стали, чугуна и др.) осаждают никель раствором диметилглиоксима.

Для этого к анализируемому раствору предварительно приливают 30%-ный раствор винной или лимонной кислоты из расчета 5 г на 1 г навески образца (см. ниже Примечание) и 5 мл 10%-ного раствора NH<sub>4</sub>Cl. Разбавляют раствор 100—150 мл воды (в зависимости от навески) и хорошо перемешивают.

**Примечание** В целях некоторой экономии этих кислот требуемое количество их можно рассчитывать на взятую навеску образца за вычетом содержания в нем никеля, для которого прибавления винной или лимонной кислоты не требуется. При отсутствии винной и лимонной кислот вместо них можно пользоваться 4%-ным раствором пиррофосфата натрия из расчета 6 г соли на 1 г навески сплава. Дальнейшую подготовку раствора ведут в зависимости от того, каким раствором диметилглиоксима (аммиачным или спиртовым) будет вестись осаждение никеля (в случае наличия в анализируемом сплаве кобальта, меди и повышенного содержания марганца осаждение никеля проводят в уксуснокислом растворе, см. стр. 251).

При применении аммиачного раствора реактива к анализируемому раствору приливают 25%-ный раствор аммиака для нейтрализации кислоты; раствор должен стать лишь слабо аммиачным, о чем можно судить по интенсивности запаха аммиака. Можно пользоваться также индикаторной бумагой — конго, поместив для этого небольшой кусок ее на влажную стенку внутри стакана и касаясь ее по мере надобности стеклянной палочкой, которой перемешивают раствор.

После того как раствор станет слабоаммиачным, необходимо убедиться в отсутствии в нем какого-либо осадка (гидратов), что указывало бы на недостаток винной (лимонной) кислоты. Если бы это наблюдалось, то раствор следует подкислить разбавленной (1 : 1) HCl до наступления слабокислой среды (при этом осадок должен раствориться), прилить еще некоторое количество 30%-ного раствора винной (лимонной) кислоты и вновь прибавить небольшой избыток аммиака (при этом раствор должен остаться совершенно прозрачным).

После этого приливают 10—15 мл разбавленной (1 : 2) HCl или уксусной кислоты (см. ниже Примечание), хорошо разме-

шивают раствор, нагревают его до 60—65° С и приливают тонкой струей 15—60 *мл* (в зависимости от содержания никеля из расчета около 10 *мл* раствора на 0,01 г никеля) аммиачного раствора диметилглиоксима, продолжая хорошо перемешивать раствор с выпавшим малиново-красным осадком диметилглиоксимата никеля еще 1—2 *мин*.

**Примечание.** Количество разбавленной (1 : 1) HCl или уксусной кислоты, приливаемых к анализируемому раствору, зависит от количества раствора диметилглиоксима, требующегося для осаждения никеля, поскольку назначение HCl состоит в нейтрализации избытка аммиака, который вносится аммиачным раствором реактива, так как большой избыток его может вызвать частичное растворение осадка диметилглиоксимата никеля. Если бы оказалось, что после осаждения всего никеля раствор стал сильно аммиачным (об этом судят по резкому запаху аммиака, издаваемому раствором), то следует еще прибавить разбавленной (1 : 1) HCl или 40%-ной уксусной кислоты, хорошо размешивая раствор с осадком до наступления лишь слабого запаха аммиака (рН раствора должен быть около 9—10).

Убедившись в полноте осаждения никеля, дают раствору с осадком отстояться 20—25 *мин* при 40—50° С, после чего тут же отфильтровывают осадок (см. ниже).

**Примечание.** При продолжительном нахождении осадка оксима никеля в аммиачном растворе результаты анализа могут оказаться заниженными. Это объясняется образованием в щелочном растворе растворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом под влиянием кислорода воздуха (фильтрат от осадка оксима никеля окрашивается этим комплексным соединением в красный или розовый цвет, см стр. 255, 264).

При применении спиртового раствора диметилглиоксима предварительную нейтрализацию анализируемого раствора водным раствором аммиака проводят так же, как описано при применении аммиачного раствора диметилглиоксима; после наступления слабоаммиачной среды раствор подкисляют несколькими каплями разбавленной (1 : 1) HCl или 40%-ной уксусной кислотой, нагревают его до 60—70° С и приливают тонкой струей при размешивании стеклянной палочкой 15—50 *мл* спиртового раствора диметилглиоксима (из расчета 10 *мл* на 0,01 г никеля), продолжая после этого размешивать содержимое стакана еще 1—2 *мин*, после чего приливают 1—2 *мл* разбавленного (1 : 2) раствора аммиака до слабого запаха. Убедившись в полноте осаждения никеля, дают раствору с осадком отстояться в течение 20—25 *мин* при 40—50° С, после чего его отфильтровывают.

**Примечание.** Общее количество спиртового раствора диметилглиоксима не должно превышать четверти объема анализируемого раствора во избежание частичного растворения осадка оксима никеля. В случае, если для полноты осаждения никеля потребовалось раствора диметилглиоксима больше, чем указано, то необходимо анализируемый раствор разбавить соответствующим количеством горячей (50—60° С) воды и хорошо размешать его.

В присутствии в растворе (сплаве) кобальта, меди и повышенного содержания марганца осаждение никеля лучше всего проводить в уксуснокислом растворе, прибавляя при этом несколько больший избыток раствора диметилглиоксима, так как

он расходуется также на реакцию образования растворимых комплексных соединений кобальта и меди.

В этом случае к полученному кислому раствору сплава после прибавления к нему раствора винной (лимонной) кислоты (см. выше, стр. 261) приливают 10%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaOH}$  до слабощелочной реакции (по индикаторной бумажке — конго), после чего несколько капель разбавленной (1:1) соляной кислоты до наступления слабокислой реакции.

Раствор разбавляют горячей водой до 150—250 мл и приливают 15—75 мл (в зависимости от содержания никеля, кобальта и меди) 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима (см. выше Примечание). После этого приливают 10—15 мл 30%-ного раствора уксуснокислого аммония и хорошо размешивают до выпадения осадка (если осадок не образуется, следует прилить еще 3—5 мл раствора уксуснокислого аммония и вновь перемешать раствор). Раствору с выпавшим осадком дают отстояться в течение 30—40 мин при 40—50° С и после этого отфильтровывают осадок.

Полученный одним из описанных выше трех способов осаждения (аммиачным или спиртовым раствором диметилглиоксима или в уксуснокислой среде) осадок оксима никеля отфильтровывают на беззольный фильтр диаметром 9—11 см или же во взвешенный тигель-фильтр (см. ниже Примечание 2), предварительно налив в сосуд, в который будет собираться фильтрат, 3—4 мл раствора диметилглиоксима с целью дополнительной проверки полноты осаждения никеля.

#### Примечания:

1. Если первые порции фильтрата при смешивании с раствором реактива в сосуде, в который фильтруют вызовут покраснение или появление осадка, то следует тут же прекратить фильтрование, прилить фильтрат к общему раствору с осадком, промыть фильтр и сосуд, в который производилось фильтрование горячей водой, и присоединить воду к общему раствору. После этого к анализируемому раствору еще прибавляют раствор диметилглиоксима до полного осаждения никеля, хорошо размешивают, дают постоять в теплом месте 20 мин и приступают к фильтрованию осадка.

2. При определении небольших содержаний никеля (до 0,5%) рекомендуется взвешивать осадок непосредственно в виде диметилглиоксимата никеля, для чего его высушивают при 105—115° С. В этом случае осадок фильтруют во взвешенный тигель-фильтр (стеклянный, кварцевый или керамический), в котором высушивают и взвешивают осадок диметилглиоксимата никеля (см. выше, стр. 251). Фактор для пересчета диметилглиоксимата никеля на никель равен 0,20319.

Осадок переносят на фильтр и промывают 5—6 раз. При этом стакан и фильтр с осадком промывают сначала разбавленным (1:50) теплым раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а затем холодной водой, давая каждый раз стекать промывной жидкости до конца.

Примечание. При низком содержании никеля, когда определение его ведут из большой навески, или в других случаях, например при повышенном содержании  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$ , для контрольных определений содержания никеля рекомендуется пересадить диметилглиоксимат никеля. Для этого промытый

осадок растворяют на фильтре в 15—25 мл горячей разбавленной (1:2) HCl, приливая ее частями; фильтр промывают 8—10 раз горячей водой, давая каждой порции стекать из воронки до конца, и разбавляют полученный раствор до 125—150 мл горячей (45—50°С) водой. Далее приливают 5—8 мл раствора винной (лимонной) кислоты и повторяют осаждение никеля раствором диметилглиоксима, как описано выше, прибавляя несколько меньшее количество раствора диметилглиоксима. После отстаивания в теплом месте (40—50°С) в течение 30—40 мин осадок отфильтровывают и промывают, как и в первый раз.

Промытый осадок вместе с фильтром извлекают осторожно из воронки, помещают в другой, больший, обычным способом сложенный беззольный фильтр, завертывают внутрь края наружного фильтра и помещают во взвешенный фарфоровый тигель, посыпают фильтр сверху сухой щавелевой кислотой, осторожно нагревают на сетке для удаления влаги (не допуская сильного испарения), затем сжигают осадок и фильтр, не допуская воспламенения, чтобы избежать потери никеля из-за частичного уноса осадка вследствие сублимации диметилглиоксимата никеля, которая возникает при 250°С, а также в виде летучего карбонила никеля Ni(CO)<sub>4</sub>.

Примечание. Посыпание фильтра с осадком щавелевой кислотой имеет целью предупредить механический унос и возгонку диметилглиоксимата никеля благодаря образованию плотной углеродистой корочки при сгорании щавелевой кислоты.

После полного выгорания органической части осадка, оставшаяся в тигле NiO прокаливают 20—25 мин до постоянного веса в электрической муфельной печи при 800—825°С, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \text{Ni} = \frac{A \cdot 0,78584 \cdot 100}{H},$$

где  $A$  — вес осадка закиси никеля, г;

$H$  — навеска образца, г.

Допустимые расхождения результатов при определении никеля весовым методом приведены в табл. 12.

### Определение содержания никеля колориметрическим (визуальным или фотоколориметрическим) методом

(Сущность метода см на стр. 255 Общие указания см на стр. 302 Приложений).

#### Необходимые приборы

Могут быть использованы следующие приборы (один из указанных ниже): фотометр модели ФМ, колориметр типа Дюбоска модели КОЛ-1М, фотоколориметр модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см стр 315); спектрофотометр модели СФ-4 (см стр. 306).

### Необходимые реактивы:

1. Аммоний персульфат, ч. д. а., 3%-ный раствор, свежеприготовленный.
  2. Диметилглиоксим; 1 г измельченного диметилглиоксима растирают в ступке с 10 мл 5%-ного раствора NaOH (или KOH) и затем разбавляют его таким же раствором щелочи до 100 мл. Если раствор не прозрачный, то его перед употреблением фильтруют.
  3. Калий — натрий виннокислый (сегнетова соль)—20%-ный раствор (или винная кислота — 15%-ный раствор).
  4. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
  5. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
  6. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
  7. Кислота фосфорная плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
  8. Смесь серной и фосфорной кислот. К 760 мл воды осторожно при помешивании приливают 160 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> и, после некоторого охлаждения, приливают еще 80 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>; полученную смесь хорошо перемешивают.
  9. Едкий натр (или едкое кали)—5%-ный раствор.
- Все растворы реактивов должны быть совершенно прозрачными (без волокон бумаги и др.). Мутные растворы следует профильтровать.

### Выполнение определения при содержании никеля до 1%

0,1 г средней пробы [1,40] стали (чугуна) в виде мелкой стружки или порошка растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 10 мл разбавленной (1 : 3) HNO<sub>3</sub> при умеренном нагревании

#### Примечания:

1. Стали с большим содержанием хрома растворяют при нагревании в 5 мл разбавленной (1 : 4) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующим окислением HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, сопровождающегося выделением бурых окислов азота NO<sub>2</sub>.
2. Стали с содержанием W выше 4—5% растворяют в 5 мл смеси серной и фосфорной кислот и тоже окисляют затем HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> по каплям до прекращения вспенивания раствора.
3. Для растворения навески можно применять также 10 мл разбавленной (1 : 1) HCl с последующим окислением HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> до прекращения вспенивания раствора.

По окончании растворения навески, включая и окисление азотной кислотой одним из описанных способов (см. выше Примечание) раствор нагревают для удаления окислов азота, а затем охлаждают, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Берут пипеткой 10 мл полученного раствора сплава и переливают его в другую мерную колбу емкостью тоже 100 мл, в которую затем приливают при взбалтывании 10 мл 20%-ного раствора виннокислого калия — натрия (или винной кислоты). После этого приливают 7—8 мл 5%-ного раствора едкого натра (или кали) и хорошо взбалтывают содержимое колбы.

Примечание. В случае замены сегнетовой соли винной кислотой к раствору в колбе приливают 25—30 мл раствора NaOH, вместо указанных выше 7—8 мл. При замене едкого натра едким кали и при применении винной кислоты (см. выше) 5%-ный раствор KOH приливают в количестве около 30—35 мл до полного растворения образующегося при этом кристаллического осадка кислого виннокислого калия.

Затем к раствору (в мерной колбе) приливают 10 мл свеже-приготовленного 3%-ного раствора персульфата аммония и вновь перемешивают в течение 0,5—1 мин. После этого приливают 10 мл 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима и перемешивают; при этом раствор окрашивается в красный цвет. Спустя еще 1—2 мин, содержимое колбы разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и по истечении 5—7 мин измеряют интенсивность окраски раствора (светопоглощение) визуальным (на фотометре ФМ или колориметре КОЛ-1М), или фотоколориметрическим способом (на фотоколориметре модели ФЭК-М или на спектрофотометре модели СФ-4; инструкции для измерения интенсивности окраски — светопоглощения — раствора на фотоколориметре ФЭК-М и на спектрофотометре СФ-4 см. на стр. 306, 315).

#### *Выполнение определения при содержании никеля от 1 до 5%*

0,1 г средней пробы стали (чугуна) [1, 40] в виде мелкой стружки или порошка растворяют в мерной колбе емкостью 200 мл в 10 мл разбавленной (1 : 3)  $\text{HNO}_3$  или в 10 мл разбавленной (1 : 4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до прекращения реакции; при растворении в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  после прекращения растворения к горячему раствору приливают по каплям  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> до прекращения вспенивания раствора и затем кипятят его 3—4 мин для удаления бурых окислов азота  $\text{NO}_2$ .

*Примечание.* В зависимости от состава сплава навеску можно растворять также в 10 мл смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или в 10 мл разбавленной (1 : 1)  $\text{HCl}$ ; в обоих случаях с последующим окислением  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> по каплям до прекращения вспенивания раствора и нагреванием его для удаления бурых окислов азота (см. также Примечание на стр. 265).

По окончании растворения содержимое колбы охлаждают, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Берут пипеткой 5 мл полученного раствора сплава и переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, затем приливают к нему 5 мл 20%-ного раствора соли виннокислого калия—натрия (или винной кислоты), перемешивают содержимое колбы и поступают дальше так, как описано выше при определении никеля с содержанием его до 1%, начиная с прибавления раствора едкого натра, окисления раствором персульфата аммония и кончая прибавлением щелочного раствора диметилглиоксима и разбавлением водой до метки (см. стр. 265, 266).

Интенсивность красной окраски (светопоглощение) полученного раствора измеряют, как указано в первом случае (см. выше).

#### *Приготовление холостого раствора*

Для приготовления холостого раствора применяют тот же исходный раствор сплава (содержащийся в первой мерной колбе), 266

в алиquotной части которого было вызвано окрашенное соединение никеля для колориметрического измерения (см. выше).

Для этого берут из мерной колбы 10 или 5 мл исходного раствора сплава (в зависимости от содержания никеля см. стр. 265, 266) переливают его в мерную колбу емкостью 100 мл и прибавляют все те же реактивы в количествах, указанных в изложении определения соответственно содержанию никеля (до 1% и от 1 до 5%, см. выше), за исключением щелочного раствора диметилглиоксима, который заменяют равным количеством 5%-ного раствора едкой щелочи.

Калибровочную кривую для измерения светопоглощения растворов на фотометре (модели ФМ) или фотоколориметре (модели ФЭК-М) строят по растворам стандартных образцов. Приготовление для этой цели окрашенных растворов комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом и само измерение интенсивности окраски этих растворов для получения показаний фотометра или фотоколориметра (т. е. «точек» для построения по ним калибровочной кривой) проводится точно в тех же условиях, как и само колориметрическое определение никеля в анализируемом сплаве (см. выше и стр. 317).

Для получения наиболее точных результатов следует пользоваться калибровочными кривыми, построенными для отдельных групп (марок) сталей, для каждой из которых строят две калибровочные кривые содержания никеля до 1% Ni и от 1 до 5% Ni.

*Примечание.* При отсутствии соответствующих стандартных образцов калибровочную кривую можно строить также на синтетических растворах, имитирующих состав анализируемых сталей, или на растворах углеродистой стали (не содержащей никеля), к которым прибавляют соответствующие количества титрованного раствора никеля.

При визуальном измерении интенсивность окраски (светопоглощения) анализируемого раствора (в колориметре типа Дюбоска модели КОЛ-1М) в качестве эталонного раствора применяют раствор стандартного образца с близким содержанием никеля и других элементов, приготовленный в тех же условиях, как и анализируемый раствор. (Общие сведения о колориметрическом методе анализа и технике выполнения измерения на фотометре модели ФМ, фотоколориметре модели ФЭК-М и визуальном колориметре типа Дюбоска модели КОЛ-1М см. [1, 4, 10, 11, 17, 18, 76] и стр. 306 и 315).

### **Определение содержания никеля полярграфическим методом**

(Сущность метода см. на стр. 256. Общие указания см. на стр. 302 Приложений).

### **Определение в присутствии кобальта**

*Необходимые приборы*

Полярграф (с фотозаписью или визуальный моделей ПА-1 и др.).

### Необходимые реактивы

1. Аммиак, 25%-ный раствор, ч. д. а.
2. Аммоний хлористый, ч. д. а. (10%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в смеси с  $\text{NH}_4\text{OH}$  является «основным» раствором — «фоном»). 50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в 400 мл воды и приливают затем 50 мл 25%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Если полученный раствор окажется мутным, то его фильтруют.
3. Желатин пищевой — 0,25%-ный раствор. Готовят в количестве однодневной потребности.
4. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
5. Кислота серная, плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
6. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
7. Сернистокислый натрий, ч. д. а., насыщенный раствор. Готовят в количестве двух-трехдневной потребности.
8. Металлическая ртуть х. ч. Об очистке ртути см. [1, 12].
9. Стандартный образец стали (чугуна).

Примечание. Вместо стандартного образца можно пользоваться титрованным (стандартным) раствором никеля. Для этого 1 г металлического никеля х. ч. в виде мелкой стружки растворяют в стакане емкостью 150—250 мл, покрытом часовым стеклом, в 10—15 мл разбавленной (1:1)  $\text{HNO}_3$  при умеренном нагревании на песчаной бане. К полученному раствору приливают 10 мл разбавленной (1:1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, сняв часовое стекло, выпаривают его до появления густых белых паров  $\text{SO}_3$ , которым дают выделяться 3—5 мин. Охладив стакан, приливают осторожно 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и вторично выпаривают до паров  $\text{SO}_3$ . После охлаждения приливают осторожно 75—80 мл воды, нагревают при размешивании, переливают раствор в мерную колбу емкостью 1 л, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,001 г (1 мг) никеля (см. Примечание 3 на стр. 270).

### Выполнение определения [342]

0,5 г средней пробы [1,40] стали (чугуна) в виде мелкой стружки или порошка растворяют в стакане емкостью 200 мл в 25 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты при умеренном нагревании на песчаной бане.

Спустя 5—6 мин приливают частями всего 1,5—2 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать до прекращения выделения бурых окислов азота. Раствор выпаривают досуха, сняв предварительно часовое стекло, и выдерживают на песчаной бане при 120—130°С в течение 8—10 мин. Охладив стакан, смачивают сухой остаток 3—4 мл разбавленной (1:1)  $\text{HCl}$ , покрывают стакан часовым стеклом и дают постоять при комнатной температуре под тягой 3—4 мин. Затем приливают 5—6 мл горячей воды и умеренно нагревают 5—6 мин для растворения всех солей (в нерастворимом остатке могут быть кремневая, вольфрамовая кислоты и некоторые карбиды). Полученный раствор переливают в мерную колбу емкостью 50 (100) мл, споласкивают стакан 3—4 раза водой (по 1,5—2 мл), присоединяя ее к раствору в мерной колбе.

Содержимое колбы охлаждают и приливают к нему небольшими количествами (по 3—4 мл) всего 15 мл 25%-ного раствора аммиака, каждый раз хорошо взбалтывая раствор в колбе.

Примечание. Первыми двумя порциями аммиака следует дополнительно ополаскивать стакан, в котором производилось растворение, приливая эти порции в мерную колбу.

После этого, если раствор нагрелся в результате нейтрализации кислоты аммиаком, его вновь охлаждают, приливают 2 мл 0,25%-ного раствора желатина и наполняют до метки «основным» раствором (раствор хлористого аммония и аммиака), хорошо перемешивают и затем дают отстояться осадку гидратов 8—10 мин.

Берут пипеткой аликвотную часть (5—10 мл) хорошо отстоявшегося, без осадка раствора (или предварительно отфильтровывают часть раствора в количестве около 20 мл через сухой фильтр и сухую воронку в сухой стакан, а затем берут из него пипеткой указанное количество) и переливают его в электролизер; туда же приливают 4 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1 мл 0,25%-ного раствора желатина и все тщательно перемешивают.

Подготовленный таким путем раствор подвергают полярографическому анализу, пользуясь полярографом с фотозаписью.

Никель восстанавливается при потенциале 1,00—1,02 в.

Для получения сравнительной полярографической волны никеля одновременно с анализом исследуемой стали проводят в тех же условиях полярографическое определение никеля (из такой же навески) в стандартном образце стали с близким содержанием никеля и др. элементов (см. Примечание 2 и 3 на стр. 270). Содержание никеля вычисляют по формуле:

$$\% \text{Ni} = \frac{\text{Ni}_{\%(\text{с.о.})} \cdot h_1 \cdot H^0}{h^0 \cdot H},$$

где  $\text{Ni}_{\%(\text{с.о.})}$  — содержание никеля в стандартном образце, %;

$H^0$  — навеска стандартного образца, г;

$H$  — навеска анализируемого образца, г;

$h_1$  — высота полярографической волны анализируемого раствора, мм;

$h^0$  — высота полярографической волны раствора стандартного образца, мм.

## Определение в отсутствие кобальта

### Необходимые реактивы

1. Аммоний хлористый, ч. д. а.
2. Гидразин сернистый  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , ч. д. а.
3. Желатин пищевой, 1%-ный раствор, свежеприготовленный.
4. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
5. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
6. Пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (фракция, получаемая при 114°С), ч. д. а.
7. Стандартный образец сплава или стандартный раствор никеля (см.

стр 268).

0,1 г средней пробы сплава [1, 40] в виде мелкой стружки или порошка помещают в стакан емкостью 150—200 мл или в коническую колбу емкостью 100 мл, приливают 5 мл разбавленной (1:1)  $\text{HNO}_3$  и нагревают на песчаной бане до начала кипения, затем приливают 5 мл разбавленной (1:1)  $\text{HCl}$  и продолжают нагревать до растворения всей навески (стакан во время растворения сплава следует накрыть часовым стеклом).

После этого раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 5 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> при умеренном нагревании, прибавляют 0,25 г сернокислого гидразина и вновь выпаривают. Сухой остаток после охлаждения смачивают 2 мл  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, приливают 50 мл горячей воды, нагревают до полного растворения солей и переливают полученный раствор, не охлаждая, в мерную колбу емкостью 100 мл. Далее прибавляют 5 мл пиридина (в вытяжном шкафу), 3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина. Содержимое колбы хорошо перемешивают, охлаждают в струе воды, разбавляют водой до метки и вновь перемешивают.

Дав отстояться осадку, отфильтровывают около 15—20 мл раствора через сухой фильтр в сухой стакан (колбу); наливают часть фильтрата в электролизер и проводят полярографирование для получения полярограммы никеля (одновременно получают и полярограмму кобальта).

Содержание никеля (и кобальта) находят методом добавок или методом сравнения, применяя для этого полученный в тех же условиях раствор стандартного образца сплава той же марки, как и анализируемый (см. стр. 269 и ниже Примечания 2 и 3).

#### Примечания:

1. На фоне раствора, содержащего хлорид пиридиния и хлорид аммония потенциал полуволны никеля  $E_{1/2} = -0,5$  в (кобальта  $E_{1/2} = -0,8$  в.) (нас. к. э.).

2. Для каждого раствора (анализируемого и стандартного образцов) нужно снять по три полярографические волны при разной чувствительности гальванометра. Расхождение в высоте волн параллельных растворов (параллельных навесок) не должно превышать 1 мм; при большем расхождении определение следует повторить, обратив внимание на тщательное перемешивание растворов, отбор аликвотных частей и др.

3. Для получения сравнительной полярографической волны можно пользоваться титрованным (стандартным) раствором никеля (см. Необходимые реактивы, п. 9), разбавляя его соответствующим образом водой (в мерной колбе) до концентрации, близкой к анализируемому раствору (т. е. к содержанию никеля в анализируемом образце, с учетом взятой навески). Для этого отмеривают с помощью бюретки 100, 50, 20, 10, 5 мл указанного титрованного раствора никеля, наливают их в мерные колбы емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Полученные растворы содержат соответственно 100, 50, 20, 10 и 5 мг/л никеля. Для каждого из этих растворов (в тех же условиях, при которых проводят полярографирование анализируемого раствора) получают по три полярографические кривые при разной чувствительности гальванометра и устанавливают соотношение между измеренной высотой волны и концентрацией раствора.

Из полученных соотношений между высотой волны и концентрацией никеля в растворе для данной чувствительности гальванометра находят среднее значение, которым и пользуются при вычислении содержания никеля в анализируемом сплаве.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для никеля

Удельный вес . . . . .	8,9
Температура плавления . . . . .	1455°C
Температура кипения . . . . .	2900°C

Атомный вес никеля и молекулярные веса его окислов<sup>1</sup>

Атомный вес никеля . . . . .	58,71
Окисел	Молекулярный вес
NiO . . . . .	74,7094
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	165,4182

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

NiO на Ni . . . . .	0,78584
Ni на NiO . . . . .	1,2725
Диметилглиоксимат никеля на Ni . . . . .	0,20319
Диметилглиоксимат никеля на NiO . . . . .	0,2586
Оксихинолиат никеля + 2H <sub>2</sub> O на Ni . . . . .	0,15327
Оксихинолиат никеля (безводный) на Ni . . . . .	0,16918
Пиридино-роданид никеля на Ni . . . . .	0,11950

Таблица 12

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания никеля полярографическим методом, весовым и колориметрическим диметилглиоксимовыми методами (см. стр. 52)

При содержании никеля, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)		
выше	до	полярографический метод	весовой диметилглиоксимовый метод (в виде закиси никеля)	колориметрический диметилглиоксимовый метод
—	0,05	—	—	±0,003
0,05	0,10	—	—	±0,006
—	0,2	±0,01	—	—
0,1	0,5	—	±0,015	±0,015
0,2	0,5	±0,015	—	—
0,5	1,0	±0,020	±0,025	±0,025
1,0	2,0	±0,025	—	—
1,0	3,0	—	±0,035	±0,035
2,0	5,0	±0,03	—	—
3,0	5,0	—	±0,045	±0,045
5,0	10,0	±0,045	±0,070	—
10	15	—	±0,085	—
10	—	±0,075	—	—
15	25	—	±0,10	—
25	—	—	±0,20	—

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов, в табл. 3 Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

## Глава X

### ВОЛЬФРАМ

Открыт в 1781 г. Шееле.  
Выделен в 1783 г. И. Дон-Фаусто д'Эльгюаром

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Вольфрам является очень твердым (менее твердым, чем хром), но хрупким металлом. Он образует три окисла:  $WO_2$ ,  $W_2O_5$  и  $WO_3$ .

Вольфрам содержится в инструментальных сталях ряда марок, в числе которых особой известностью пользуются так называемые *быстрорежущие (самоакалюющиеся)* стали, обладающие высокой красностойкостью. Эти стали содержат около 9 (марка P9) и около 18 (марка P18) процентов вольфрама (наряду еще с тремя-четырьмя легирующими элементами — хромом, ванадием, молибденом, а в стали РК5 — и с кобальтом). Штамповые стали (для горячей деформации) содержат от 2,5 (ЭИ160) до 9% (ЗХВН) вольфрама.

Инструментальные стали других марок содержат меньше вольфрама — от 1,5—2 (марки ХВГ, 4ХВС, 5ХВС) до 5% (марка ХВ5). Так называемый остаточный вольфрам (в виде технической примеси) в сталях встречается редко, поскольку будучи в таких малых количествах, он легко окисляется (в основных плавильных печах) и переходит в шлак.

В ферровольфраме, в виде которого вольфрам вводят в сталь, содержание его составляет не менее 65 (марка В3) — 70 (марки В1 и В2) %. Содержание вольфрама в легированных сталях некоторых марок приведено в табл. 2 Приложений.

Вольфрам в виде карбидов входит в состав ряда твердых сплавов.

#### 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

##### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам в железных сплавах содержится в нескольких формах (фазовых состояниях):

в виде карбидов  $W_2C$ ;  $WC$ , в том числе двойных —  $WC \cdot Fe_3C$ ;

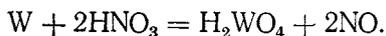
в виде твердого раствора в железе;

в виде вольфрамида  $\text{Fe}_3\text{W}_2$ .

Карбиды вольфрама являются весьма устойчивыми соединениями.

В условиях текущего контроля производства указанные формы вольфрама определяются совместно, т. е. находят общее содержание этого элемента. Вольфрамовые стали хорошо растворяются в  $\text{HCl}$  и в разбавленной (1 : 4 или 1 : 6)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом сам вольфрам (карбидный и металлический) не растворяется, образуя мелкий (порошкообразный) темный осадок, быстро оседающий на дно сосуда вследствие высокого удельного веса, вместе с карбидами и нитридами  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$  и других элементов.

При действии на металлический вольфрам и его карбиды сильными окислителями (преимущественно концентрированной  $\text{HNO}_3$ ) происходит достаточно быстрое и энергичное окисление их в вольфрамовую кислоту  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , в результате чего вместо указанного темного осадка образуется осадок, имеющий серозеленый цвет, который при нагревании раствора переходит в желтый цвет:



Вольфрамовая кислота не растворяется в  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и некоторых других кислотах, но легко растворяется (особенно свежееобразованная) в аммиаке, а также в растворах едких щелочных, углекислого натрия, калия и аммония.

Выделение вольфрама в виде вольфрамовой кислоты является одним из основных моментов по ходу анализа для последующего определения его весовым, объемным, а в отдельных случаях — колориметрическим методами. Вместе с тем это является и основным способом отделения вольфрама от целого ряда других, сопутствующих ему элементов. Исключение составляют те элементы, которые подобно вольфраму сами способны подвергаться так называемому *кислоту гидролизу* (ниобий, тантал, титан, отчасти молибден, ванадий, цирконий), а также кремневая кислота и вследствие этого в той или иной степени загрязняют осадок вольфрамовой кислоты (см. стр. 276).

Примечание. Под кислым гидролизом имеется в виду способность элементов с ярко выраженными электроотрицательными свойствами образовывать в минеральнокислой среде нерастворимые окислы (кислоты).

### Весовые методы

Образовавшаяся в результате растворения сплава (см. выше) вольфрамовая кислота, особенно в присутствии ионов щелочных элементов, частично остается растворенной в минерально-кислой среде (в коллоидном состоянии).

Для выделения в осадок этой части вольфрамовой кислоты применяют некоторые органические реактивы, в частности ал-

калоид цинхонин  $C_{19}H_{21}ON_2$ , образующий с вольфрамовой кислотой труднорастворимый вольфрамат цинхонина, родамин Б (см. стр. 283).

При отсутствии цинхонина и родамина Б применяют хинин, антипирин с таннином, пирамидон и др. (см. стр. 279) [344, 345], а также некоторые другие вещества, способные вызвать коагуляцию коллоидной вольфрамовой кислоты — например, желатин. Достаточно полного выделения вольфрамовой кислоты можно достигнуть двух-трехкратным выпариванием солянокислого раствора до густой консистенции, каждый раз приливая 20—30 мл (1:1)  $HCl$  (можно ограничиться однократным выпариванием солянокислого раствора досуха с последующим растворением сухого остатка в  $HCl$ ), или же до выделения паров хлорной кислоты, которую для этого приливают к солянокислому раствору сплава, или в случае сернокислого раствора выпариванием его до выделения паров  $SO_3$ . После указанного выпаривания раствора и последующего разбавления его разбавленной (1:2)  $HCl$  дают осадку  $H_2WO_4$  перед фильтрованием отстояться в течение нескольких часов (лучше — до следующего дня) при 60—70° С и затем отфильтровывают вольфрамовую (кремневую и др.) кислоту.

Следует отметить, что нагревание (кипячение) раствора, прибавление желатина и других веществ способствует также полному выделению ниобиевой, танталовой, кремневой и других кислот вследствие их кислотного гидролиза и коагуляции.

Фильтрат от осадка  $H_2WO_4$  вновь выпаривают 1—2 раза до густой консистенции и затем после прибавления горячей  $HCl$  (1:2) выдерживают раствор для дополнительного выделения возможно оставшейся в растворе незначительной части вольфрамовой кислоты.

Все же и при этих условиях, особенно в случае выполнения арбитражных и других контрольных анализов, применение цинхонина или других названных реактивов для более полного выделения в осадок вольфрамовой кислоты является желательным.

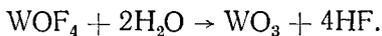
Полному осаждению вольфрама в виде вольфрамовой кислоты мешают фосфор, фтор, ванадий и молибден, которые в виде своих кислот образуют с вольфрамовой кислотой растворимые комплексные соединения (гетерополикислоты)  $H_7[P(W_2O_7)_3 \cdot (Mo_2O_7)_3]$  или  $H_7[P(W_2O_7)_3 \cdot (V_2O_6)_3]$ . Эти соединения разлагаются лишь под действием указанных органических реактивов и повторных выпариваний раствора с выпадением в осадок вольфрамовой кислоты. При растворении навески образца в смеси кислот, содержащей  $H_3PO_4$ , вольфрамовая кислота удерживается в растворе в виде комплексного соединения  $H_7[P(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O]$ .

Выделившийся осадок вольфрамовой кислоты должен быть желтого цвета с оранжевым оттенком (интенсивно оранжевая

окраска может указывать на присутствие ванадия). Если осадок  $\text{H}_2\text{WO}_4$  имеет зеленоватый оттенок вследствие наличия в нем низших окислов вольфрама  $\text{W}_2\text{O}_5$ , то к раствору приливают еще 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать его до пожелтения осадка. Количественное выделение вольфрамовой кислоты достигается в тех же условиях, при которых выделяется и кремневая кислота (см. стр. 118—125). Естественно, поэтому, что при условии выпаривания раствора досуха с целью выделения вольфрамовой кислоты, последующего растворения сухого остатка в  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и кипячении раствора с желатином (или другими реактивами, см. выше) в осадке вольфрамовой кислоты будет содержаться и кремневая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Последующее выпаривание фильтрата от первого осадка  $\text{H}_2\text{WO}_4$  для дополнительного выделения оставшейся в растворе части вольфрамовой кислоты приводит одновременно к практически полному выделению и кремневой кислоты.

Таким образом, в этих условиях вольфрамовая и кремневая кислота, находясь в общем осадке, могут быть определены одновременно (из общей навески). Для этого после прокаливания осадка и взвешивания суммы  $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$  кремнекислоту отгоняют с  $\text{HF}$  в виде летучего соединения  $\text{SiF}_4$ ; убыль в весе осадка соответствует весу  $\text{SiO}_2$ ; по разности же (от общего веса осадка  $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) находят содержание  $\text{WO}_3$ .

Следует отметить, что трехокись вольфрама растворяется в  $\text{HF}$  с образованием  $\text{WOF}_4$ ; однако это соединение разлагается и при прокаливании образуется  $\text{WO}_3$ :



Цинбергом [346] был разработан метод определения вольфрама в сталях, по которому практически вся кремневая кислота остается в растворе, в результате чего образующийся осадок вольфрамовой кислоты может содержать лишь следы адсорбированной кремневой кислоты. (Из фильтрата от осадка вольфрамовой кислоты путем его выпаривания может быть затем выделена и определена кремневая кислота см. Определение кремния, стр. 118).

Метод Цинберга основан на растворении навески образца (1 г) в относительно большом объеме (60 мл) сильно разбавленной (1 : 5)  $\text{HCl}$  при умеренном нагревании, с последующим окислением азотной кислотой плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>.

Поскольку при этом методе производится нагревание раствора без применения желатина и других реактивов для наиболее полного выделения в осадок вольфрамовой кислоты, так как это привело бы к одновременному выделению и кремневой кислоты, то из этого следует, что некоторая часть вольфрамовой кислоты в этом случае остается в растворе. Это снижает в известной степени точность определения вольфрама; преимущест-

вом же метода Цинберга является меньшая продолжительность определения содержания вольфрама.

Таким образом, условия образования осадка вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (в результате окисления металлического вольфрама и его карбидов азотной кислотой и последующего кислото-гидролиза при дальнейшем нагревании и выпаривании раствора) могут привести к загрязнению ее не только кремневой кислотой, но и железом, марганцем, хромом, молибденом, ванадием, титаном, ниобием, танталом, цирконием и др., как вследствие возможного неполного разложения некоторых устойчивых карбидов и нитридов этих элементов (это приводит к чисто механическому загрязнению осадка вольфрамовой кислоты) и вследствие образования комплексных соединений с V, Mo, P (см. стр. 274), так и в результате адсорбции осадком  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ионов некоторых (Fe, Mn, Cr) и из-за кислото гидролиза других (Nb, Ta, Ti, Zr, Mo, V) элементов.

Из сказанного следует, что при определении вольфрама в легированных сталях и других сплавах прокаленный (при 775—800° C) осадок ангидрида вольфрамовой кислоты ( $\text{WO}_3$ ) может содержать в качестве примесей (загрязнений)  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Состав и количество этих загрязнений зависят от химического состава анализируемого сплава, от содержания вольфрама и (в известной мере) от условий выделения вольфрамовой кислоты.

С другой стороны, некоторая небольшая часть вольфрамовой кислоты остается в растворе, особенно в присутствии ниобия и тантала, когда вольфрамовую кислоту не удается полностью осадить даже и цинхоином [8 (стр. 131, 134, 598)].

При ускоренном определении содержания вольфрама в среднелегированных сталях примеси обычно не учитывают — они как бы компенсируют потерю вольфрамовой кислоты вследствие частичной ее растворимости.

При определении вольфрама в высоколегированных сталях, содержащих много карбидообразующих элементов, а также при выполнении арбитражных анализов в прокаленном и взвешенном осадке  $\text{WO}_3$  определяют содержание примесей («загрязнений») и вносят соответствующую поправку.

Для этого прокаленный и взвешенный осадок  $\text{WO}_3$  в платиновом тигле после отгонки  $\text{SiF}_4$  сплавляют с 3—4 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в результате чего  $\text{WO}_3$  образует растворимую в воде соль вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; подобно вольфраму ведут себя также окислы хрома, молибдена и ванадия, образуя растворимые соли  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaVO}_3$ . В присутствии ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) и тантала ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) сплавление осадка  $\text{WO}_3$  производят со смесью  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  и выщелачивают плав холодной водой, в результате чего ниобий переходит в раствор в виде гаксаниобата

калия  $K_8Nb_6O_{19}$ . Аналогично ведет себя и тантал. Некоторая часть титана также может перейти в фильтрат.

Железо, марганец, титан, цирконий образуют при сплавлении с  $Na_2CO_3$  и выщелачивания плава нерастворимые в воде гидраты  $Fe(OH)_3$ ;  $TiO(OH)_2$ ;  $TiO(ONa)_2$ ;  $ZrO(OH)_2$  и др. Поэтому после выщелачивания плава горячей водой в присутствии нескольких капель спирта при кипячении или на холоду и отделения фильтрованием нерастворимого осадка в фильтрате, разбавленном в мерной колбе до известного объема (100—200 мл), определяют содержание Cr, V, Mo и следы Ti, применяя для этого отдельные аликвотные части раствора. Так как содержание этих элементов в осадке  $WO_3$  обычно очень незначительное, то определение их выполняют колориметрическими методами (см., например колориметрическое определение хрома на стр. 182, 191). Найденные количества этих примесей, пересчитанные на соответствующие окислы, вычитают из веса «загрязненного» осадка  $WO_3$ .

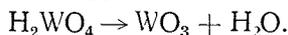
Отфильтрованный и промытый 2%-ным раствором  $Na_2CO_3$  нерастворимый осадок, содержащий Fe, Mn, Ti, Zr (см. выше), сжигают и прокаливают в фарфоровом тигле. Полученные окислы сплавляют с  $KHSO_4$ , плав выщелачивают горячей водой, приливают к прозрачному раствору небольшой избыток аммиака, прибавляют 2—3 мл раствора персульфата аммония и дают постоять в течение 20—30 мин при 60—70° С; отфильтровывают выпавший осадок гидратов, промывают его 1—2%-ным (по объему) раствором  $NH_4OH$  и прокаливают при 800—850° С.

Осадок окислов  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  взвешивают и его вес вычитают из веса  $WO_3$ , получающегося после внесения поправки на примеси Cr, Mo, V и Ti (см. выше). В присутствии ниобия и тантала весьма незначительная часть их, как при выщелачивании плава, так и при последующем осаждении их аммиаком может оказаться в нерастворимом остатке вместе с Fe, Zr, Ti и, следовательно, будет учтена при внесении поправки на эти элементы. Основная же часть Nb и Ta при выщелачивании плава переходит в виде растворимых солей в фильтрат вместе с Cr, V, Mo.

Ниобий может быть определен в аликвотной части раствора плава в присутствии вольфрама спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовой области спектра на спектрофотометре модели СФ-4 [347]. В свою очередь вольфрам в присутствии ниобия может быть определен в аликвотной части того же раствора колориметрическим методом в виде роданидного комплекса (см. стр. 280, 290). [1 (стр. 200—201, 302—303), 38, 348].

Примечание. Вместо внесения поправок на указанные выше возможные примеси, загрязняющие осадок вольфрамовой кислоты [38], содержание вольфрама, полученное весовым методом, может быть проверено (определено) колориметрическим роданидным методом в аликвотной части того же раствора плава (см. стр. 290) [1 (стр. 200—201, 302—303, 348)].

Из сказанного выше следует, что весовое определение вольфрама в виде  $WO_3$  основано на выделении его в форме осадка вольфрамовой кислоты  $H_2WO_4$  методом кислого гидролиза с последующим прокаливанием ее при  $750\text{—}775^\circ C$  и взвешиванием полученной трехокси вольфрама  $WO_3$ :



Прокаливание осадка вольфрамовой кислоты при температуре выше  $800^\circ C$  приводит к частичной потере вольфрама вследствие улетучивания (возгонки)  $WO_3$ .

В полученный вес «загрязненной» вольфрамовой кислоты вносят в соответствующих случаях поправку на сумму всех примесей. Для пересчета на  $W$  вес осадка  $WO_3$  умножают на коэффициент 0,79298.

Прокаливание осадка, содержащего одновременно вольфрамовую и кремневую кислоты, при определении в нем наряду с вольфрамом также и кремния необходимо проводить при  $750\text{—}755^\circ C$ , хотя полное обезвоживание кремневой кислоты достигается лишь при  $1000\text{—}1050^\circ C$ . После обработки взвешенного осадка  $WO_3 + SiO_2$  фтористоводородной кислотой с целью удаления из него кремневой кислоты в виде  $SiF_4$  остаток, представляющий собой теперь  $WO_3$ , прокаливают также при  $775\text{—}800^\circ C$ .

Ввиду такой относительно низкой температуры прокаливании обработка осадка фтористоводородной кислотой для удаления  $SiF_4$  проводится в присутствии щавелевой, а не серной, как обычно, кислоты. Это вызвано тем, что образующиеся щавелевокислые соединения примесей, загрязняющих осадок вольфрамовой кислоты, переходят вновь в те же окислы (в виде которых они находились во взвешенном осадке  $WO_3$  до обработки его  $HF$ ) при более низкой температуре, чем сернокислые соли (см. стр. 124).

Из-за различных температурных условий, требуемых для прокаливании кремневой и вольфрамовой кислот в случае необходимости получения результатов повышенной точности (при арбитражных анализах), определение кремния не следует связывать с одновременным определением из той же навески вольфрама.

Рассмотренный весовой метод определения содержания вольфрама имеет широкое применение при ускоренном анализе сталей, поскольку используемый для этого осадок вольфрамовой кислоты является непосредственным продуктом процесса растворения навески сплава в соляной или серной кислоте и последующего окисления азотной кислотой для разложения карбидов и окисления металлического вольфрама.

Наряду с этим для весового метода определения содержания вольфрама применяют осаждение вольфрамовой кислоты в виде соли закиси ртути  $Hg_2WO_4$  с последующим прокаливанием ее при  $800^\circ C$  и взвешиванием в виде  $WO_3$ . Осадок  $WO_3$  должен

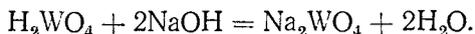
быть и в этом случае проверен на содержание примесей (см. выше). Данный метод рекомендуется для определения вольфрама в ферровольфраме при выполнении арбитражных анализов [39].

Вольфрамовая кислота может быть осаждена и взвешена также в виде  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$  [32]. Однако и в этих случаях необходимо предварительно выделить вольфрам в виде вольфрамовой кислоты для отделения мешающих его определению элементов Cr, V, Mo и др. Осадок  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (или  $\text{WO}_3$ ) должен быть затем переведен в растворимую соль растворением его в едкой щелочи или сплавлением с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эти методы требуют большего времени для выполнения определения по сравнению с рассмотренным выше методом непосредственного взвешивания прокаленного осадка вольфрамовой кислоты.

Для осаждения вольфрамовой кислоты, кроме цинхонина, пирамидона и др. (см. стр. 273, 274) применяются еще и другие органические реактивы, в том числе  $\beta$ -нафтохинолин,  $\alpha$ -бензоинноксим, сульфамидо-2,4-диаминоазобензол (красный стрептоцид) [8, 349, 350]. Соответствующие осадки прокаливают и взвешивают полученную трехокись вольфрама  $\text{WO}_3$ . Определению и в этих случаях мешают молибден, хром, ванадий и другие элементы, что также требует их отделения и последующего определения остающихся в осадке  $\text{WO}_3$  примесей.

### Объемные методы

Широкое применение в лабораториях заводов черной металлургии практически имеет лишь один объемный метод определения вольфрама, основанный на растворении осадка вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (выделенного, как описано выше) в отмеренном объеме титрованного раствора  $\text{NaOH}$ , взятого в избытке:



Избыток едкого натра затем оттитровывают обратно раствором кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), применяя индикатор фенол-фталеин. На основании полученных данных вычисляют содержание вольфрама (см. описание метода, стр. 286). Некоторые количество примесей Fe, Cr, Mo, V и др., загрязняющих осадок  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , не сказывается заметным образом на точности результатов, поскольку титр раствора  $\text{NaOH}$  на вольфрам устанавливают в тех же условиях по стандартному образцу с близким содержанием вольфрама и других элементов. Точность объемного метода ниже точности весового метода и он применяется для ускоренных определений вольфрама. Данный объемный метод не рекомендуется применять для определения небольших содержаний вольфрама (ниже 1%).

Другой объемный метод определения вольфрама основан на восстановлении шестивалентного вольфрама цинком в четырех-

валентный с последующим титрованием раствором  $\text{KMnO}_4$ , в результате чего вольфрам вновь окисляется в шестивалентный. Элементы, восстанавливающиеся цинком ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ), должны отсутствовать, что на практике бывает редко. Отмечается также трудность восстановления вольфрама до определенной валентности.

Ввиду большей сложности и продолжительности этого метода и недостаточной его точности он не получил применения в заводских лабораториях. Имеется также метод объемного определения содержания вольфрама, основанный на восстановлении его металлическим кадмием и последующем окислении раствором ванадата аммония [351]. В литературе приводятся объемные методы определения содержания вольфрама, основанные на восстановлении его (путем титрования) раствором двухвалентного хрома и на окислении восстановленного вольфрама раствором бихромата калия [352].

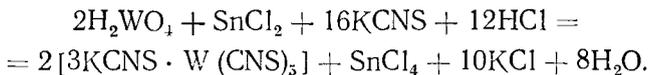
### Колориметрические методы

Для определения вольфрама в железных и других сплавах имеется несколько колориметрических методов [4, 23]<sup>1</sup>.

#### *Определение вольфрама в виде роданидного комплекса* [353—363]<sup>1</sup>

При восстановлении шестивалентного вольфрама в кислом растворе хлористым оловом  $\text{SnCl}_2$  (или треххлористым титаном  $\text{TiCl}_3$ , металлическим цинком и др.) в присутствии роданида щелочного элемента образуется роданидный комплекс вольфрама, окрашивающий раствор в желтый с зеленым оттенком цвет.

Реакция образования комплекса может быть представлена уравнением



Восстановление вольфрама должно проводиться после прибавления раствора соли роданида, иначе может образоваться коллоидная суспензия низших окислов вольфрама, которые очень медленно вступают в реакцию с роданидом,

Определению вольфрама этим методом мешает молибден, образующий с роданидом в присутствии восстановителя комплексное соединение оранжево-красного цвета (см. определение молибдена, стр. 233). Однако в присутствии избытка треххлористого титана, восстанавливающего молибден до низших степе-

<sup>1</sup> А. М. Дымов, Е. Г. Рожкова. Фотоколориметрический метод определения вольфрама в стали. Московский институт стали. Отчет о научно-исследовательской работе, 1946—1947.

ней валентности, возникающая окраска соединения молибдена с роданидом становится малозаметной, что делает возможным определять содержание вольфрама в присутствии 10-кратного количества молибдена.

Определению вольфрама мешают также мышьяк, селен, теллур, сурьма, которые восстанавливаются до элементарного состояния, вызывая этим помутнение раствора. При некоторых условиях мышьяк (и другие элементы) может выпасть также в виде сульфида вследствие частичного восстановления роданид-ионов до сероводорода. Сульфид мышьяка способен частично адсорбировать вольфрам. Как уже отмечалось выше (стр. 277), ниобий не мешает определению вольфрама роданидным методом [347, 348].

Окраска роданидного комплекса вольфрама при восстановлении хлористым оловом развивается первые 40 мин, а затем по истечении одного часа ослабевает. При восстановлении трехвалентным титаном интенсивность окраски становится наибольшей через 5 мин. Изменение интенсивности окраски подчиняется закону Ламберта — Беера (в случае восстановления хлористым оловом — при концентрации вольфрама до 0,4 мг в 50 мл раствора и в случае восстановления треххлористым титаном — при концентрации вольфрама до 0,6 мг в том же объеме). Чувствительность метода 0,01 мг в 50 мл раствора.

Измерение интенсивности окраски (светопоглощения) раствора роданидного комплекса вольфрама можно проводить как визуальным путем на фотометре модели ФМ или колориметре типа Дюбоска модели КОЛ-1, а также применяя шкалу имитирующих цветных эталонов [361], так и фотоколориметрическим путем на дифференциальном фотоколориметре модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315) и на спектрофотометре модели СФ-4 (см. стр. 306). При измерении на фотоколориметре и фотометре применяют светофильтр с областью пропускания 400—450 мк.

При измерении интенсивности окраски раствора визуальным колориметром одновременно с раствором анализируемого образца готовят в тех же условиях и раствор стандартного образца с близким содержанием вольфрама и других элементов.

Чувствительность метода может быть значительно повышена извлечением (эстрагированием) окрашенного комплексного соединения соответствующими органическими растворителями (изоамиловым спиртом, эфиром и др.).

#### *Определение вольфрама в виде комплексного соединения с гидрехиноном [23]*

Соли вольфрамовой кислоты в среде концентрированной серной кислоты образуют с гидрехиноном (парадиоксибензолом) комплексное соединение  $C_6H_4(OH)_2$ , окрашивающее раствор в красный цвет.

В присутствии воды окраска заметно ослабевает. Влияние воды может быть устранено увеличением концентрации гидрохинона.

Титан вызывает окраску, подобную окраске вольфрамового комплекса. Трехвалентное железо и шестивалентный молибден также мешают определению вольфрама; влияние этих элементов в отличие от влияния титана легко устраняется восстановлением их хлористым оловом (одновременное восстановление вольфрама должно быть предупреждено прибавлением незначительного количества  $H_3PO_4$ ). Нитраты должны отсутствовать. Изменение интенсивности окраски подчиняется закону Ламберта — Беера; окрашенный комплекс имеет максимум поглощения света при 465 мμ. Однако рекомендуется применять светофильтр с областью пропускания 570—580 мμ для исключения ошибки, вызываемой органическими и другими веществами, окрашивающими раствор в желтый цвет.

Интенсивность окраски раствора можно измерять визуальным и фотоколориметрическим путем (см. роданидный метод). При определении вольфрама этим методом необходимо осторожно обращаться с растворами вследствие высокой концентрации в них  $H_2SO_4$ .

#### Физико-химические методы

Среди физико-химических методов определения содержания вольфрама можно указать на полярографический метод. Для этого вольфрам выделяют предварительно в виде вольфрамовой кислоты (см. выше), осадок которой отфильтровывают и промывают. После сплавления осадка с углекислым калием или после растворения его в растворе едкого кали и отделения осадка гидратов (железа, титана и др.) в аликвотной части фильтрата после соответствующей его подготовки (подкисления соляной кислотой, прибавления лимонной или винной кислоты и стабилизатора, удаления из раствора кислорода путем продувания его азотом) производят полярографическое определение вольфрама. При 0,42—0,44 в происходит восстановление шестивалентного вольфрама до трехвалентного [15, 17, 35, 36, 364, 365]. По одному из рекомендуемых полярографических методов одновременно с вольфрамом (в одном и том же растворе) можно определить и ниобий [365].

Применяются также амперометрические методы определения содержания вольфрама. По одному из этих методов вольфрамовую кислоту, выделенную, как обычно (см. выше), растворяют в едкой щелочи, отделяют образующийся при этом осадок гидратов (железа, титана и др.) и в аликвотной части фильтрата, подкисленного уксусной кислотой, титруют вольфрамовую кислоту раствором ортооксихинолина амперометрическим методом [366]. Другой вариант амперометрического определения вольфрама (и молибдена) основан на титровании раствором

азотнокислого свинца [367]. Можно указать также на быстрый метод определения содержания вольфрама в ферровольфраме по удельному весу сплава, для чего имеются таблицы зависимости между удельным весом сплава и содержанием в нем вольфрама [6, 368, 369,]. Для определения содержания вольфрама в железных и других сплавах, а также в чистых металлах имеется ряд методов спектрального анализа, которые описываются в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из числа рассмотренных методов ниже приводится подробное изложение практического определения содержания вольфрама весовым методом (с родамином Б) в ферровольфраме (стр. 263); объемным — щелочным методом (стр. 286) и колориметрическим роданидным методом (стр. 290).

#### Определение содержания вольфрама в ферровольфраме (весовой метод с родамином Б)

(Сущность метода см. на стр. 273, 274. Общие указания см. на стр. 302 Приложений)

##### Необходимые реактивы

1. Аммиак, 25%-ный раствор, ч. д. а.
2. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
3. Кислота винная кристаллическая, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, ч. д. а.
4. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
5. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
6. Кислота фтористоводородная (хранится в сосудах из полиэтилена или винилпласта).
7. Натрий углекислый, безводный, ч. д. а.
8. Родамин Б — C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, ч. д. а. (1%-ный раствор свежеприготовленный).

##### Выполнение определения

0,5 г тонкоизмельченной средней пробы [1, 40] ферровольфрама помещают в платиновую чашку диаметром 10—12 см, наливают 5 мл фтористоводородной кислоты HF и затем осторожно добавляют 10 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> вначале по несколько капель, затем по 0,2—0,3 мл, каждый раз дожидаясь прекращения обычно бурно протекающей реакции, вызванной предыдущей порцией кислоты. Растворение навески следует проводить в вытяжном шкафу<sup>1</sup>. После прибавления всего количества HNO<sub>3</sub> и прекращения реакции растворения чашку умеренно нагревают на песчаной бане для полного разложения навески сплава; после этого приливают 15 мл разбавленной (1:1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и продолжают нагревать раствор до выделения густых белых паров серного ангидрида SO<sub>3</sub>, наблюдая за тем, чтобы не

<sup>1</sup> См. Правила по технике безопасности на стр. 318 Приложений.

происходило разбрызгивания жидкости, и продолжают нагревать чашку еще 5—6 мин.

Чашку охлаждают, наливают в нее частями 20 мл воды, накрывают часовым стеклом, нагревают осторожно до кипения и продолжают кипячение 10—15 мин для растворения сернокислых солей железа и других металлов.

В осадке находятся вольфрамовая кислота  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  желтого цвета и бесцветная кремневая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

**Примечание.** В процессе растворения навески ферровольфрама в азотной и фтористоводородной кислотах вольфрам образует комплексное соединение с HF, при последующем выпаривании раствора до паров  $\text{SO}_3$  ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) происходит разрушение комплексного соединения с выпадением осадка  $\text{H}_2\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (иначе  $\text{WO}_3 \cdot (x+1)\text{H}_2\text{O}$ ).

Содержимое чашки переносят в стакан емкостью 600 мл, смывая осадок струей горячей воды из промывалки. Приставший плотно к стенкам чашки осадок оттирают стеклянной палочкой с резиновым наконечником (можно также протирать эти места чашки кусочками беззольной бумаги, смоченными раствором аммиака, применяя и в этом случае стеклянную палочку) оттертые части осадка присоединяют к раствору сплава в стакане. Под конец чашку ополаскивают вначале разбавленным (1:1) раствором аммиака ( $\sim 12\%$ ) в количестве 15 мл, а затем 10—15 мл горячей воды и 15 мл разбавленной (1:1) HCl, каждый раз сливая их в тот же стакан с раствором сплава.

Содержимое стакана разбавляют водой до  $\sim 200$  мл, приливают 100 мл воды, насыщенную сернистым газом  $\text{SO}_2$ , накрывают стакан часовым стеклом, нагревают и кипятят около 3 мин (см. ниже Примечание 1). Далее прибавляют к раствору небольшое количество беззольной бумажной массы, 20 мл 1%-ного раствора родамина Б, хорошо перемешивают стеклянной палочкой и вновь кипятят 2—3 мин, после чего дают раствору стоять 1 ч (см. ниже Примечание 2).

#### Примечания:

1. Кипячение раствора с сернистой кислотой имеет целью восстановить большую часть трехвалентного железа в двухвалентное; этим предупреждается возможный гидролиз трехвалентного железа, вследствие чего лишь небольшое количество железа может оказаться соосажденным с вольфрамовой кислотой.

2. Небольшое количество вольфрамовой кислоты, которая обычно не выделяется полностью в осадок при выпаривании раствора сплава до паров  $\text{SO}_3$ , могло бы остаться в маточном растворе (т. е. быть «потерянным»); прибавлением раствора родамина Б достигается осаждение и этого количества вольфрамовой кислоты и она остается в общем осадке.

Осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на беззольный плотный фильтр диаметром 12 см, тщательно смывают его со стенок стакана и промывают его на фильтре 6—8 раз 3%-ным (по объему) раствором HCl, к которому добавляют 15—20 капель 1%-ного раствора родамина Б. Осадок переносят вместе с фильтром в платиновый тигель, осторожно высушивают, затем сжигают фильтр при более низкой температуре (400—

450° С) до полного выгорания углистой части, после чего прокаливают при температуре не выше 750—775° С до постоянного веса.

Примечание. Температура прокаливания не должна превышать 750—775° С, поскольку выше этой температуры трехокись вольфрама  $WO_3$  становится летучей.

Охладив тигель с осадком в эксикаторе, взвешивают его и находят вес тигля с загрязненной трехокисью вольфрама (вес А).

В тигель с осадком «загрязнений»  $WO_3$  вносят 5 г безводного углекислого натрия, перемешивают осторожно тонкой стеклянной палочкой, накрывают тигель крышкой и сплавляют содержимое на пламени горелки или в муфельной печи при 850—875° С в течение 20—25 мин, время от времени поворачивая и наклоняя с помощью щипцов тигель с расплавленной массой для лучшего перемешивания содержимого. Охладив тигель, переносят его вместе с плавом в стакан емкостью 250 мл, содержащий ~100 мл горячей воды и несколько капель спирта для восстановления марганцовистой кислоты, накрыв стакан часовым стеклом, умеренно нагревают до полного разложения плава. Извлекают тигель из раствора, ополаскивают его над стаканом горячей водой, следя чтобы на стенках тигля не остались частички плава, и продолжают умеренно кипятить еще 5—7 мин. Прекратив кипячение, дают раствору с осадком стоять 10—15 мин, затем отфильтровывают осадок на плотный фильтр, диаметром 9—12 см и промывают несколько раз горячей водой (фильтрат сохраняют).

Промытый осадок помещают в тот же платиновый тигель, высушивают, озоляют фильтр, затем прокаливают и вновь сплавляют остаток с тремя частями углекислого натрия, как и в первый раз, и повторяют все те же операции, начиная с выщелачивания плава и кончая отфильтровыванием осадка, промыванием его и последующим прокаливанием в том же тигле до постоянного веса. Фильтрат от этого осадка присоединяют к первому фильтрату и сохраняют (см. ниже Примечание 1). Прокаленный осадок в тигле смачивают 3—4 каплями разбавленной (1:1)  $H_2SO_4$ , приливают 0,5 мл HF, выпаривают на песчаной бане до прекращения выделения паров  $SO_3$ , затем прокаливают при 1000° С 15—20 мин и после охлаждения в эксикаторе взвешивают тигель с осадком «загрязнений» (вес Б), содержащихся в прокаленном первичном осадке «загрязненной» трехокиси вольфрама (см. вес А).

Содержание вольфрама в ферровольфраме вычисляют по формуле

$$\% W = \frac{(A - B) \cdot 0,79298 \cdot 100}{H},$$

где А — вес тигля с осадком загрязненной трехокиси вольфрама, г;

*B* — вес тигля с загрязнениями, г;

*H* — навеска ферровольфрама, г.

#### Примечания:

1. При контрольном (арбитражном) определении содержания вольфрама следует установить содержание нерастворимых примесей в самом углекислом натрии, который применялся для сплавления загрязненной трехокси вольфрама.

Для этого берут такое же количество углекислого натрия, какое было применено для двукратного сплавления осадка «загрязнений» в процессе выполнения анализа, т. е. 8 г, расплавляют его в платиновом тигле, выщелачивают плав горячей водой, отфильтровывают и промывают нерастворимый остаток, прокаливают и взвешивают его. Полученный вес осадка вычитают из веса «загрязнений» и находят действительный их вес, который и вычитают из веса *A* загрязненной трехокси вольфрама.

2. В тех случаях, когда ферровольфрам содержит заметные количества молибдена, часть его может оказаться соосажденной вместе с вольфрамовой кислотой; поэтому при выполнении анализов повышенной точности (контрольных, арбитражных) возникает необходимость внести в результаты анализа соответствующую поправку.

При первом сплавлении загрязненного осадка трехокси вольфрама и последующем сплавлении с углекислым натрием осадка самих «загрязнений» весь содержащийся в них молибден при выщелачивании обоих плавов переходит в фильтраты в виде молибдата натрия вместе с вольфрамом натрия. Для определения молибдена объединенные фильтраты (см. выше) подкисляют до слабокислой среды соляной кислотой, тут же прибавляют 10 г винной кислоты и перемешивают для ее растворения. Затем пропускают небольшую избыток раствора аммиака до устойчивого запаха и пропускают в течение 10 мин струю сероводорода. После этого раствор вновь слегка подкисляют соляной кислотой и продолжают пропускать сероводород еще 10 мин. Отфильтровывают выпавший осадок сульфида молибдена  $\text{MoS}_3$ , промывают его 5—6 раз сероводородной водой, прокаливают в кварцевом или фарфоровом тигле, взвешивают осадок трехокси молибдена  $\text{MoO}_3$  и вносят соответствующую поправку в полученный вес осадка чистой трехокси вольфрама.

3. Подобно молибдену с вольфрамовой кислотой могут оказаться соосажденными хром и ванадий, при повышенном содержании их в ферровольфраме. Оба элемента также окажутся в объединенном фильтрате, в котором они могут быть определены колориметрическим способом (см. стр. 191 и 206) для внесения соответствующей поправки в результат определения содержания вольфрама.

### Определение содержания вольфрама объемным щелочным методом

(Сущность метода см. стр. 279. Общие указания см. на стр. 302 Приложений).

#### Необходимые реактивы

1. Глицерин нейтральный, ч. д. а.
2. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
3. Кислота соляная, плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
4. Кислота серная, титрованный раствор. 17 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а., приливают тонкой струей к 500 мл воды, разбавляют водой до 5 л и хорошо перемешивают. Кислоту хранят в бутылки, соединенной с бюреткой (см. рис. 15).

Установление соотношения *K* между эквивалентными объемами титрованных растворов NaOH (см. п. 7) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В коническую колбу емкостью 500 мл наливают из бюретки 25 мл раствора NaOH (см. п. 7), прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина, раз-

бавляют свежeproкипяченной и охлажденной водой до 250—300 мл и титруют раствором  $H_2SO_4$  до исчезновения фиолетово-красного цвета раствора. Величину  $K$  находят по формуле

$$K = \frac{V'}{V''},$$

где  $V'$  — число мл раствора NaOH (25 мл);

$V''$  — число мл раствора  $H_2SO_4$ , пошедшего на титрование 25 мл раствора NaOH.

Это соотношение следует установить три раза и принять среднее значение при условии хорошо совпавших результатов. Для упрощения (ускорения) вычислений результатов определения содержания вольфрама желательнее, чтобы  $K = 1$ . Соотношение следует проверять через каждые 5—8 дней (см. стр. 100).

5. Маннит, ч. д. а.

6. Натрий азотнокислый (45%-ный раствор). Его готовят на свежeproкипяченной воде для удаления из нее  $CO_2$ . Раствор готовят в количестве не свыше 2—3-дневной потребности и он должен быть нейтральным. Для проверки нейтральности берут 5 мл этого раствора в пробирку, прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина и 1 каплю титрованного раствора NaOH (см. п. 7). Раствор в пробирке должен окраситься в яркий фиолетово-красный цвет.

7. Натр едкий, титрованный раствор. 27 г NaOH, ч. д. а., растворяют в 1 л свежeproкипяченной охлажденной воды и затем разбавляют такой же водой до 5 л. Подробно о приготовлении раствора и др. см. в разделе об определении фосфора (стр. 99).

Титр раствора NaOH на вольфрам ( $T_w$ ) устанавливают по стандартному образцу стали с содержанием вольфрама и других элементов (Si, Cr, Mo, V), близким к анализируемой стали. Установку титра проводят в тех же условиях, как и само определение вольфрама (см. ниже).

Титр вычисляют по формуле

$$T_w = \frac{W_{\% \text{ с. о.}} \cdot H}{[V_0 - (V'_0 K)] 100},$$

где  $W_{\% \text{ (с. о.)}}$  — содержание W в с. о. (по свидетельству), %;

$H$  — навеска с. о., г;

$V_0$  — число мл титрованного раствора NaOH, включая избыток, прилитого для растворения осадка вольфрамовой кислоты;

$V'_0$  — число мл раствора  $H_2SO_4$ , пошедшего на титрование избытка раствора NaOH;

$K$  — коэффициент соотношения между эквивалентными объемами растворов NaOH и  $H_2SO_4$ , участвующих при их взаимном (непосредственном) титровании (см. выше установку этого соотношения). Титр устанавливают по трем навескам с. о. и находят среднее значение при условии хорошо совпавших результатов. Проверка титра проводится каждые 5—8 дней.

8. Фенолфталеин, 1%-ный раствор в спирте (см. определение фосфора, стр. 99).

### Выполнение определения

Навеску средней пробы стали [1, 40] в виде мелкой стружки в количестве

2 г при содержании W от 1 до 4 %  
 0,5—1 г при содержании W от 4 до 10 %  
 0,5—0,3 г при содержании W от 10 до 25 %

помещают в коническую колбу емкостью 500—300 мл и растворяют соответственно взятой навеске в 40—30—20 мл разбавленной (1 : 1) HCl.

Растворение ведут при умеренном нагревании на песчаной бане до прекращения или значительного замедления реакции; на дне колбы остается мелкий темный осадок металлического вольфрама, его карбидов и карбидов других элементов. После этого снимают колбу с бани и приливают к горячему раствору осторожно, небольшими количествами (по 0,3—0,5 мл) HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> для окисления вольфрама (металлического и его карбидов) в вольфрамовую кислоту H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, двухвалентного железа в трехвалентное и для разложения карбидов других элементов. Азотную кислоту приливают до прекращения вспенивания раствора сплава, сопровождающегося выделением бурых окислов азота (процесс окисления проводят в вытяжном шкафу). Обычно в зависимости от навески сплава на окисление требуется 3—6 мл HNO<sub>3</sub>. После этого колбу вновь ставят на песчаную баню, накрывают ее часовым стеклом и умеренно кипятят до тех пор, пока выпавший осадок вольфрамовой кислоты из серо-зеленого (вследствие наличия в нем низших окислов W) не перейдет в желтый с оранжевым оттенком (цвет осадка следует наблюдать со дна колбы). Если переход окраски осадка совершается медленно, то следует прилить еще 1—2 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжать нагревание раствора.

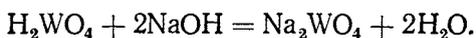
После этого разбавляют раствор 60—75 мл горячей воды, хорошо размешивают стеклянной палочкой, дают постоять на песчаной бане еще 35—45 мин (лучше на несколько часов), не доводя до кипения, и затем фильтруют через плотный фильтр, содержащий небольшое количество бумажной массы, или через цилиндрическую воронку со слоем бумажной массы (см. рис. 12).

Осадок H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> смывают на фильтр горячей разбавленной (5 : 95) соляной кислотой и затем промывают колбу и фильтр с осадком вначале 5—6 раз такой же кислотой, а под конец — 5—6 раз горячим 4 %-ным нейтральным раствором NaNO<sub>3</sub> для удаления со стенок колбы, из осадка и фильтра следов соляной кислоты. Для проверки полноты удаления кислоты набирают в пробирку или на часовое стекло 0,5—1 мл стекающей с фильтра промывной жидкости, добавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и 1 каплю титрованного раствора NaOH; раствор в пробирке должен окраситься в фиолетово-красный цвет.

Осадок вольфрамовой кислоты обладает свойством плотно приставать к стенкам стеклянного сосуда, особенно если его внутренняя поверхность несколько разъедена (шероховата).

В данном случае эту часть осадка нет необходимости переносить на фильтр; важно лишь тщательно отмыть его от маточного раствора (от кислоты, солей железа, хрома и др.).

Промытый осадок  $\text{H}_2\text{WO}_4$  вместе с фильтром помещают в ту же колбу, в которой проводилось растворение навески сплава, приливают 15—20 *мл* свежепрокипяченной холодной воды (лишенной углекислоты), закрывают колбу пробкой, затем приливают из бюретки 35—45 *мл* титрованного раствора  $\text{NaOH}$  (см. ниже Примечание), добавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и, закрыв горлышко колбы резиновой пробкой, осторожно встряхивают содержимое ее для разрыхления фильтра и растворения осадка  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Если фиолетово-красная окраска в колбе после встряхивания в течение некоторого времени обесцветится, то приливают из бюретки еще 5—10 *мл* раствора  $\text{NaOH}$  до появления указанной окраски и взбалтывают 2—3 *мин* до полного растворения желтого осадка (раствор должен остаться окрашенным в фиолетово-красный цвет).



Удалив пробку, ополаскивают ее и стенки колбы свежепрокипяченной холодной водой, одновременно разбавляя содержимое колбы до 150—250 *мл*.

**Примечание.** С целью повышения кислотных свойств шестивалентного вольфрама перед тем, как приливать титрованный раствор едкой щелочи, к содержимому колбы можно прилить 10—15 *мл* нейтрального глицерина или добавить 0,5—1 *г* маннита и хорошо размешать.

Титрование избытка щелочи производят раствором серной кислоты до наступления момента полного исчезновения розовой окраски.

**Примечание.** Для проверки правильности установления конца титрования к обесцвеченному раствору после окончания титрования приливают из бюретки еще 2—3 *мл* раствора  $\text{NaOH}$ , перемешивают и вновь титруют раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до исчезновения розовой окраски. Добавленное количество *мл* раствора  $\text{NaOH}$  и пошедшее на повторное (проверочное) титрование количество *мл* раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  суммируют соответственно с израсходованным при первом титровании числом *мл*  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Вычисление содержания вольфрама может быть проведено отдельно по данным первого титрования и по сумме *мл* раствора  $\text{NaOH}$  и раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пошедших при первом и втором (проверочном) титровании.

Содержание вольфрама в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$\% W = \frac{[V - (V' \cdot K)] \cdot T_w \cdot 100}{H},$$

где  $V$  — число *мл* титрованного раствора  $\text{NaOH}$  (включая избыток), прилитого для растворения осадка вольфрамовой кислоты;

$V'$  — число *мл* раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пошедшей на титрование избытка раствора  $\text{NaOH}$ ;

$K$  — коэффициент соотношения между эквивалентными объемами растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , расходуемых при

их взаимном (непосредственном) титровании (см. стр. 286);

$T_w$  — титр раствора NaOH на вольфрам, г;

$H$  — навеска образца, г.

Допустимые расхождения результатов определения вольфрама объемным щелочным методом см. в табл. 13.

### Определение содержания вольфрама колориметрическим методом в виде роданидного комплекса

Данный метод применяется для ускоренного определения содержания вольфрама, без предварительного отделения его от сопутствующих компонентов. Метод применяется для определения содержания вольфрама в низко- и среднелегированных сталях при содержании его до 8—10% (сущность метода см. на стр. 279. Общие указания см. стр. 302).

#### Необходимые приборы

Фотоколориметр модели ФЭК-М или ФЭК-Н-57 (см. стр. 315); спектрофотометр модели СФ-4 (см. стр. 306) или фотометр модели ФМ; или визуальный колориметр модели КОЛ-1 [1 (стр. 53 и 173)].

#### Необходимые реактивы

1. Калий (или аммоний) роданистый, ч. д. а. (25%-ный раствор).
2. Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
3. Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
4. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
5. Кислота фосфорная плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
6. Смесь серной и фосфорной кислот 150 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> осторожно, при размешивании, приливают к 700 мл воды, после чего приливают 150 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> и тоже размешивают.
7. Натр едкий, ч. д. а. (20%- и 2%-ные растворы).
8. Олово хлористое, ч. д. а. (10%-ный раствор), 10 г соли растворяют в 100 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> при умеренном нагревании до получения прозрачного раствора. Раствор готовят в количестве трех-пятидневной потребности.
9. Стандартный образец вольфрамовой стали.

#### Выполнение определения

0,5 г средней пробы стали [1, 40] в виде мелкой стружки растворяют в 30 мл смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Растворение проводят в стакане или колбе емкостью 250—300 мл при умеренном нагревании на песчаной бане.

После замедления реакции, когда останутся лишь отдельные нерастворившиеся частички металла, к горячему раствору приливают частями всего 2—3 мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> до прекращения сильного вспенивания и продолжают нагревать для полного окисления вольфрама в вольфрамовую кислоту, одновременно выпаривая раствор на песчаной бане — до выделения густых белых паров SO<sub>3</sub>.

После охлаждения содержимого сосуда приливают 50 мл воды, нагревают при умеренном кипячении для получения прозрачного раствора, который переливают в мерную колбу емкостью 100 мл. После охлаждения раствора разбавляют его водой до метки и хорошо перемешивают.

Берут пипеткой соответствующую аликвотную часть раствора (2—5—10 мл), чтобы содержание вольфрама в ней было не больше 4 мг, переливают ее в другую мерную колбу емкостью 50 мл и прибавляют по каплям 20%-ный раствор NaOH, взбалтывая содержимое колбы, до появления незначительного осадка гидратов, не растворяющихся при перемешивании жидкости. После этого раствор в колбе разбавляют 2%-ным раствором NaOH до 20 мл (для этого на мерной колбе заранее делают соответствующую метку). Затем приливают 2,5 мл 25%-ного раствора роданистого калия (аммония), разбавляют до метки солянокислым раствором хлористого олова и хорошо перемешивают. Дают раствору стоять 45—50 мин и после этого измеряют интенсивность желтой окраски (светопоглощение) раствора на фотоколориметре ФЭК-М (стр. 315) или спектрофотометре СФ-4 (стр. 306), или визуальным способом, например в колориметре КОЛ-1, или сопоставлением интенсивности окраски раствора со шкалой цветных эталонов.

Калибровочную кривую строят по стандартным образцам стали, растворы которых готовят в тех же условиях. При визуальном колориметрировании в качестве сравнительного раствора пользуются раствором стандартного образца, приготовленным одновременно с раствором анализируемого образца в тех же условиях.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для вольфрама

Удельный вес . . . . .	19,1—19,35
Температура плавления . . . . .	3400°C
Температура кипения . . . . .	5900°C

Атомный вес вольфрама  
и молекулярные веса его окислов<sup>1</sup>

Атомный вес W . . . . .	183,85
Окисел	Молекулярный вес
WO <sub>2</sub> . . . . .	215,8488
W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	447,6970
WO <sub>3</sub> . . . . .	231,8482

Факторы для пересчета<sup>2</sup>

WO <sub>3</sub> на W . . . . .	0,79298
W на WO <sub>3</sub> . . . . .	1,2611

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов в табл. 3. Приложений.

<sup>2</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания вольфрама весовым (в ферровольфраме), объемным щелочным и колориметрическим роданидным методами (см. стр. 52)

При содержании вольфрама, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)		
выше	до	объемный щелочной метод	колориметрический роданидный метод	весовой метод для ферровольфрама
—	0,05	—	$\pm 0,003$	—
0,05	0,10	—	$\pm 0,006$	—
0,10	0,50	—	$\pm 0,015$	—
0,50	1,0	—	$\pm 0,020$	—
1,0	3,0	$\pm 0,040$	$\pm 0,035$	—
3,0	5,0	$\pm 0,050$	—	—
5,0	10,0	$\pm 0,085$	—	—
10,0	15,0	$\pm 0,10$	—	—
15,0	—	$\pm 0,20$	—	—
60	70	—	—	$\pm 0,25$
70	—	—	—	$\pm 0,30$

## Глава XI

### МЕДЬ

Медь была известна еще свыше 5000 лет до нашей эры. Вначале ее применяли без сплавления с другими элементами, а затем в виде сплава — бронзы, полученной впервые, вероятно, случайно.

#### 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

В процессе доменной плавки некоторых железных руд, содержащих медь (обычно в небольших количествах), этот элемент легко восстанавливается и переходит в чугуны [190, 275, 276].

Медь содержится также в некоторых ферросплавах, которые вводят в жидкую сталь в процессе мартеновской плавки и электроплавки для ее легирования соответствующими специальными элементами: молибденом, вольфрамом, титаном и др. Так, например, ферромolibден разных марок (Mo1; Mo2; Mo3) содержит от 0,8 до 2,5% меди; в ферротитане разных марок содержание меди составляет 3—4%, а в ферровольфраме — около 0,3%. Таким образом, вместе с каждым из этих ферросплавов в ванну одновременно вводится и медь, поэтому она может содержаться до 0,2—0,25% в сталях многих марок [190]. Медь (подобно молибдену) в процессе плавки не окисляется (не переходит в шлак).

1—2% меди вводят в состав некоторых железных сплавов для повышения их антикоррозионных свойств [276]. Медь может служить также добавкой (0,2—0,3%) при выплавке низколегированных сталей [275].

При повышенном содержании меди она затрудняет прокатку металла, вызывая, как и сера (см. стр. 62), красноломкость (хрупкость металла при высоких температурах).

#### 2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

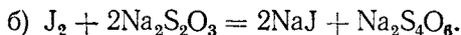
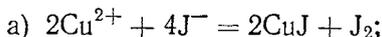
##### ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ

Медь в железных сплавах находится в металлическом состоянии; в отличие от ряда других элементов (Fe, Mn, Cr, V, Mo, W, Ti и др.) она не образует карбидов. Растворимость меди в желе-

зе повышается с повышением температуры сплава; при комнатной температуре растворимость ее небольшая. При растворении железных (и на основе других элементов) сплавов, содержащих медь в разбавленных соляной или серной кислотах, значительная часть меди может оказаться в нерастворимом остатке вместе с карбидами и нитридами других элементов вследствие плохой растворимости меди в названных кислотах. Медь хорошо растворяется в азотной кислоте.

В растворе медь может находиться как в одновалентном  $\text{Cu}^+$  (закись), так и двухвалентном  $\text{Cu}^{2+}$  (окись) состояниях<sup>1</sup>.

Одновалентная медь легко окисляется в двухвалентную азотной кислотой и другими окислителями. Вместе с тем двухвалентная медь может быть восстановлена в одновалентную йодистым калием, что дает возможность применить для определения ее содержания объемный йодометрический метод:

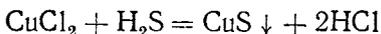


Вследствие малой растворимости одновалентной йодистой меди она выпадает в осадок, что приводит к количественному течению реакции (а) и делает этот метод определения ее содержания одним из точных.

Нерастворимое соединение образует одновалентная медь и с роданид-ионами  $\text{CNS}^-$  состава  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ . В виде этого соединения медь может быть отделена от других элементов и одновременно определена весовым методом. Медь может быть осаждена и определена также в виде пиридин-роданидного комплекса  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CNS})_2$  и др.

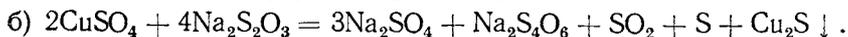
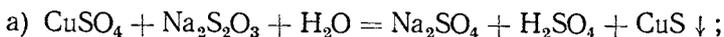
Из кислого раствора ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) медь может быть количественно выделена в виде элементарной (металлической) методом цементации, путем помещения в этот раствор более активного (менее благородного) металла (железа, алюминия, цинка и др.) и нагревания.

Выделение (осаждение) меди в виде металла производится также электролитическим (электрогравиметрическим) методом при помощи «внешнего» или «внутреннего» электролиза [1 (стр. 66, 351)]. Медь может быть осаждена из кислого раствора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) сероводородом в виде сернистой ( $\text{CuS}$ ) или тиосульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в виде сернистой или полусернистой ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) меди:



<sup>1</sup> По литературным данным при действии на очень разбавленный раствор (1:50000) сульфата меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в щелочной среде сильными окислителями ( $\text{JO}_4^-$ ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , а также в присутствии  $\text{TeO}_4^{2-}$ -ионов) при нагревании образуется комплексное соединение, в котором медь трехвалентна ( $\text{Cu}^{3+}$ ); раствор приобретает желтую (до красно-коричневой) окраску [277—279]

или



Этим путем медь может быть отделена от Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Ti, Al, V (по реакции б) и большей части Mo (по реакции а). Отфильтрованный осадок CuS или Cu<sub>2</sub>S может быть прокален и взвешен в виде окиси меди CuO или растворен непосредственно (CuS), или после прокаливания (CuO) в азотной кислоте и в полученном растворе после некоторых дополнительных операций медь определяют одним из приведенных выше методов, а также объемным комплексо(но)метрическим (см. ниже) или колориметрическими методами (см. ниже).

Ионы меди легко образуют ряд комплексных соединений с неорганическими реактивами — с аммиаком [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>; с цианистыми солями [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> и др. Они образуют также внутрикомплексные (хелато-) соединения с органическими реактивами, например с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенно ЭДТА, или «Трилон Б», «Комплексон III») Na<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>·H<sub>12</sub>·O<sub>8</sub>·N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; с диэтилдитиокарбаматом натрия (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N — C<sub>S</sub> · Na), с дитизоном (дифенилтиокарбазоном) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N<sub>2</sub>·CS·NH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и др.

Ряд из этих соединений окрашен, и сами реактивы отличаются высокой чувствительностью. Это даёт возможность применить для определения содержания меди объемные комплексо(но)метрические (например, цианометрический и трилонометрический методы [20]) и колориметрические методы. Последние имеют особенно важное значение при определении небольших содержаний (в том числе так называемых «следов») меди, например с диэтилдитиокарбаматом натрия («купрал») (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCSSNa по желто-коричневой окраске (это комплексное соединение меди может быть экстрагировано хлороформом с фиолетово-коричневой окраской экстракта) и с другими реактивами [4, 8, 23, 76]. Объемные методы определения содержания меди могут быть проведены обычным («классическим») путем, при участии соответствующих индикаторов и с применением физико-химических приборов — потенциометров и др. Колориметрические методы определения меди также могут быть выполнены (закончены) визуальным или фотоэлектрическим способом на фотоколориметре модели ФЭК-М (стр. 315), или спектрофотометре модели СФ-4 (стр. 306) [1, 4, 10, 15, 17, 18, 76].

Среди физико-химических методов следует отметить полярографические методы определения содержания меди, отличающиеся своей точностью и чувствительностью [12, 15, 17, 30, 76, 311, 336, 339].

Для определения содержания меди имеются также и спектральные методы, описанные в специальной литературе [7, 15, 16, 19, 22, 28].

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из числа рассмотренных методов определения содержания меди ниже приводится описание практического выполнения электровесового метода внутренним электролизом [1 (стр 66—69, 352—355)].

#### Электровесовой метод определения содержания меди

(См. Общие указания на стр. 302 Приложений).

##### Необходимые приборы (рис. 17)

1. Электрод платиновый, сетчатый (катод).
2. Электрод алюминиевый (анод). Анод изготавливают из листового алюминия высокой чистоты (марки АВ0000) в виде пластинок длиной 14—16,

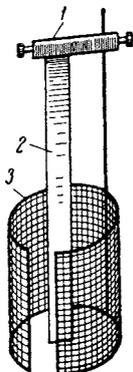


Рис. 17. Короткозамкнутая пара электродов для внутреннего электролиза:  
1 — клемма; 2 — анод;  
3 — катод

шириной 2 и толщиной 1—1,5 мм. Поверхность пластинки должна быть гладкой (полированной), без шероховатостей и окисной пленки, для чего ее следует очистить тонкой наждачной (шлифовальной) бумагой. Перед употреблением алюминиевый электрод рекомендуется поместить на 30—40 сек в 15—20%-ный раствор едкого натра и затем хорошо промыть теплой водой.

3. Клемма алюминиевая или из нержавеющей стали с двумя зажимами (винтами) для соединения между собой «накоротко» обоих электродов.

##### Необходимые реактивы

- Гидразин серноокислый, ч. д. а.
- Кислота азотная плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- Кислота аскорбиновая, ч. д. а.
- Кислота серная плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, ч. д. а.
- Кислота щавелевая
- Спирт этиловый, ч. д. а.
- Эфир этиловый, ч. д. а.

### Выполнение определения

0,5—2 г средней пробы сплава в виде мелкой стружки [1, 40] растворяют (в стакане емкостью 200—300 мл, накрытом часовым стеклом) в 25—35 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты при умеренном нагревании на песчаной бане. По прекращении реакции растворения приливают к содержимому стакана небольшими количествами (по 5—6 капель) концентрированную азотную кислоту плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> до прекращения вспенивания раствора, сопровождающегося выделением бурых окислов азота. После этого приливают еще 1—1,5 мл азотной кислоты и выпаривают раствор до появления паров SO<sub>3</sub>, которым дают выделяться 5—8 мин. Сняв стакан с песчаной бани, дают ему остыть, после чего приливают 15 мл воды, вторично выпаривают до паров SO<sub>3</sub> и дают им выделяться 3—5 мин. Охладив стакан, приливают 50—60 мл воды, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят 5—8 мин до растворения солей (в нерастворимом остатке может находиться кремневая и вольфрамовая кислоты, графит и соединения некоторых других элементов — Nb, Ta).

*Примечание.* Если во время кипячения раствора он не становится прозрачным из-за наличия в нем труднорастворимых серноокислых солей некоторых элементов (хрома, никеля и др.), к раствору приливают 1—2 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и продолжают кипятить раствор до наступления прозрачности.

Нерастворимый остаток (обычно бесцветный; в присутствии вольфрама — желтого цвета; если в остатке содержится графит или карбиды некоторых элементов, то темного цвета) отфильтровывают на фильтр средней плотности, давая стекать фильтрату в стакан емкостью 400 мл; остаток на фильтре промывают 6—8 раз горячей водой, собирая ее в тот же стакан (промытый остаток отбрасывают).

К фильтрату добавляют 1—2,5 г (в зависимости от взятой навески сплава) серноокислого гидразина или аскорбиновой кислоты и, если в сплаве содержатся ванадий или молибден, прибавляют еще 0,1—0,2 г щавелевой кислоты.

*Примечание.* Серноокислый гидразин или аскорбиновую кислоту прибавляют, чтобы восстановить предварительно, до начала электролиза, трехвалентное железо Fe<sup>3+</sup> в двухвалентное Fe<sup>2+</sup>, поскольку трехвалентное железо может растворять выделяющуюся на катоде (платиновом электроде) металлическую медь.

Восстановление трехвалентного железа, вызываемое самим процессом растворения анода (металлического алюминия, цинка, железа и др.), в электролите протекает медленно вследствие малой концентрации кислоты в электролите, увеличение которой нежелательно во избежание излишнего (быстрого) износа анода.

Раствор (фильтрат) разбавляют водой до 175—200 мл, нагревают до 60—70° С, погружают в него короткозамкнутые два электрода: заранее взвешенную платиновую сетку—катод и алюминиевую пластинку—анод (см. рис. 17 стр. 296), при этом

некоторая часть платиновой сетки (верхняя кромка высотой 8—10 мм) должна выступать из раствора для последующей проверки полноты выделения меди.

Стакан накрывают двумя половинками часового стекла (клемма, соединяющая оба электрода, должна быть над часовым стеклом) и проводят осаждение меди внутренним электролизом в течение 35—40 мин, поддерживая указанную температуру раствора (60—70° С).

По истечении этого времени для проверки полноты осаждения меди приливают 15—20 мл горячей (60—70° С) воды и, спустя 10 мин. наблюдают, не появился ли золотистый налет меди на поверхности платиновой сетки (катода), которая оказалась сейчас погруженной в раствор после указанного прибавления воды.

Если свежая поверхность катода осталась совершенно светлой, то электролиз заканчивают, в противном случае его продолжают еще 10—15 мин, после чего вновь приливают 10—15 мл и поступают, как сказано выше.

После окончания электролиза извлекают электроды из стакана, тут же ополаскивают их осторожным погружением последовательно в два стакана, содержащих по 200—250 мл воды, затем извлекают платиновый электрод из клеммы и погружают его в стакан со спиртом (яд!) <sup>1</sup>, а затем в стакан с этиловым эфиром, высушивают в сушильном шкафу при 60—70° С и по охлаждении (в эксикаторе, следя за тем, чтобы осадок меди не был поврежден во избежание потери части его) взвешивают электрод.

По разности между весом катода с осадком меди и весом самого (пустого) катода находят вес осадка меди и вычисляют содержание ее в сплаве в %.

### **Спектрофотометрический метод определения содержания меди с диэтилдитиокарбаматом при содержании ее до 0,2—0,3 %**

(Сущность метода см. на стр. 295. Общие указания см. на стр. 302. Приложений).

#### *Необходимые приборы*

Спектрофотометр модель СФ-4 (см. инструкцию по технике проведения измерения оптической плотности раствора на спектрофотометре стр. 306).

#### *Необходимые реактивы <sup>2</sup>*

1. Аммиак, водный раствор, ч. д. а., плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup> (25%).
2. Аммоний лимоннокислый, ч. д. а (50%-ный раствор).

**Примечание** Реактив может быть приготовлен растворением 50 г лимонной кислоты в 50 мл раствора аммиака плотностью 0,90 г/см<sup>3</sup> с последующим разбавлением водой до 100 мл.

<sup>1</sup> Для этой цели применяется гидролизный этиловый спирт, представляющий собой сильный яд!

<sup>2</sup> Для спектрофотометрического определения содержания меди рекомендуется применять декатионированную воду.

3. Диэтилдитиокарбамата натрия («купрал»)  $(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot SNa$ , ч. д. а. (0,2 г реактива растворяют в 100 мл воды; применяют свежеприготовленный раствор).

4. Кислота азотная, ч. д. а., плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>.

5. Кислота серная, ч. д. а., плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>.

6. Кислота фосфорная, ч. д. а., плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>.

7. Кислотная смесь (к 300 мл воды приливают тонкой струей при размешивании, 150 мл  $H_2SO_4$  плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>; раствор несколько охлаждают, приливают 150 мл  $H_3PO_4$  плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> и разбавляют водой до 1 л).

### Выполнение определения

0,25 г средней пробы сплава в виде мелкой стружки или порошка [40] растворяют в стакане (или конической колбе) емкостью 100 мл в 10 мл серно-фосфорнокислотной смеси при умеренном нагревании на песчаной бане. По окончании реакции приливают частями всего 1,5—2 мл  $HNO_3$  плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и продолжают нагревать до прекращения бурных окислов азота, а затем до появления паров  $SO_3$ , которым дают выделяться в течение 8—10 мин.

Содержимое стакана охлаждают, приливают 20—25 мл холодной воды, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают и кипятят 5 мин для растворения всех солей.

Полученный раствор разбавляют 20 мл горячей воды и отфильтровывают через фильтр (или бумажную массу) в мерную колбу емкостью 100 мл.

Фильтр (бумажную массу) промывают несколько раз небольшими количествами (по 3—4 мл) горячей воды, собирая ее в ту же мерную колбу. Содержимое колбы охлаждают в струе воды из крана (следя за тем чтобы брызги водопроводной воды не попадали в колбу), разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Берут сухой пипеткой 20 мл полученного раствора (что соответствует 0,05 г сплава), переносят в мерную колбу емкостью 100 мл (см. Примечание), приливают 10 мл воды, 10 мл раствора лимоннокислого аммония и 25 мл раствора аммиака плотностью 0,90 г/см<sup>3</sup> (25%) (см. Примечания).

### Примечания.

1. Аликвотная часть раствора и емкость мерной колбы могут быть в соответствующих случаях изменены с целью усиления или ослабления интенсивности окраски раствора при его спектрофотометрировании.

2. Рекомендуется прибавить к раствору также 10 мл 0,5%-ного раствора гуммиарабика в качестве стабилизатора.

Раствор хорошо перемешивают, после чего приливают 10 мл свежеприготовленного раствора диэтилдитиокарбамата, разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и дают стоять 5 мин для полного завершения реакции и развития характерной желто-коричневой окраски.

Одновременно готовят «нулевой» раствор, необходимый при установлении стрелки миллиамперметра спектрофотометра на нуль.

Для этого берут из мерной колбы (см. выше) еще 20 мл анализируемого раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и прибавляют к нему все те же реактивы, кроме раствора диэтилдитиокарбамата натрия, и в тех же количествах, затем разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в стеклянной кювете для толщины оптического слоя раствора 20 мм. Измерение производят при длине волн 450 мкм (видимая область спектра; источник света — лампа накаливания).

Содержание меди в сплаве находят по калибровочной кривой, которую строят по растворам стандартного образца, того же сплава, приготавливаемым точно так же, как и раствор анализируемого сплава (см. стр. 302, п. 4 б и стр. 317).

Навески стандартного образца для построения калибровочной кривой берут с таким расчетом, чтобы они соответствовали различному содержанию (%) меди, в диапазоне тех его концентраций, которые будут определяться в анализируемых сплавах (от — до), включая крайние и два-три промежуточных значения, например 0,03; 0,05; 0,1; 0,2% (см. Инструкцию на стр. 317).

Оптическую плотность каждого раствора стандартного образца измеряют в таких же кюветах и при той же длине волн, как и раствора анализируемого сплава.

По полученным величинам оптической плотности стандартных растворов строят калибровочную кривую. Калибровочную кривую следует строить для каждой марки сплава (или нескольких, близких по химическому составу) и для соответствующей его навески, постоянно применяемой в данной лаборатории при определении меди.

Калибровочную кривую строят, учитывая не номинальную, а фактическую толщину слоя раствора, даваемую каждой отдельной кюветой и указанную в аттестате спектрофотометра.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ФАКТОРЫ

Физические константы для меди	
Удельный вес . . . . .	8,9
Температура плавления . . . . .	1083°C
Температура кипения . . . . .	2325°C

Атомный вес меди и молекулярные веса ее соединений<sup>1</sup>.

Атомный вес . . . . .	Cu 63,54
Соединение	Молекулярный вес
Cu <sub>2</sub> O . . . . .	143,0794
CuO . . . . .	79,5394
CuS . . . . .	95,604

<sup>1</sup> См. сноску 1 на стр. 51 и новую шкалу атомных весов в табл. 3 Приложений.

Факторы для пересчета<sup>1</sup>

CuO на Cu . . . . .	0,79884
Cu <sub>2</sub> O на Cu . . . . .	0,88817
Cu на CuO . . . . .	1,2518
CuS на Cu . . . . .	0,66457
CuCNS на Cu . . . . .	0,52240
Cu (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> (CNS) <sub>2</sub> (пиридин-роданид меди) на Cu . . . . .	0,18803
Cu (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub> (оксинат меди) на Cu . . . . .	0,18059

Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем (пар), относящихся к определению содержания меди

$$E_0 \frac{\text{Cu}^{2+} + e^-}{\text{Cu}^+} = +0,17 \text{ в.}$$

$$E_0 = \frac{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-}{2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = +0,17 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Cu}^{2+} + 2e^-}{\text{Cu}} = +0,35 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{J_2 + 2e^-}{2J^-} = +0,54 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Al}^{3+} + 3e^-}{\text{Al}} = -1,67 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Zn}^{2+} + 2e^-}{\text{Zn}} = -0,76 \text{ в.}$$

$$E_0 \frac{\text{Fe}^{2+} + 2e^-}{\text{Fe}} = -0,44 \text{ в.}$$

Таблица 14 .

Допустимые расхождения (отклонения) результатов определения содержания меди методом внутреннего электролиза и спектрофотометрическим методом (с диэтилдитиокарбаматом) см. стр. 52)

При содержании меди, %		Допустимые расхождения (отклонения), % (абс.)	
выше	до	электровесовой метод	спектрофотометрический метод
—	0,10	—	±0,0055
0,10	0,3	±0,0075	±0,0085
0,30	1,0	±0,015	—
1,0	3,0	±0,025	—
3,0	—	±0,035	—

<sup>1</sup> См. сноску 2 на стр. 51.

### ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

1. Взвешивание навесок средней пробы анализируемого материала проводят с точностью  $\pm 0,0002$  г.

2. Анализ (определение содержания заданного компонента) производят из воздушносухой лабораторной средней пробы материала.

3. Одновременно со взятием навесок средней пробы материала для определения содержания заданного компонента в соответствующих случаях берут две навески этой же средней пробы для определения гигроскопической воды. Для пересчета полученного результата определения содержания заданного компонента на навеску сухого материала числовое значение этого результата (процентное содержание) умножают на коэффициент  $K$ , вычисляемый по формуле

$$K = \frac{100}{100 - A},$$

где  $A$  — содержание гигроскопической воды.

4. а) Максимальное расхождение между параллельными результатами определения содержания заданного компонента не должно превышать удвоенной абсолютной величины «допустимого расхождения» (отклонения<sup>1</sup>), указанного для соответствующего интервала содержания этого компонента (см. табл. 4—14 основного текста этой книги).

б) Для контроля и установления титров растворов следует применять стандартный образец того типа (марки, сорта и т. п.) материала, к которому относится анализируемая проба.

Средний результат (из двух-трех параллельных определений) одновременно проводимого контрольного анализа стандартного образца не должен отличаться от результата («установленного содержания»), приведенного в свидетельстве более чем на величину  $(\pm)$  допустимого отклонения<sup>1</sup> для данного интервала содержания («от—до») определяемого элемента (см. табл. 1—14).

5. Во всех случаях выполнения химического анализа и для приготовления растворов применяют дистиллированную воду.

6. Выражение «горячая» вода (или раствор) подразумевает температуру жидкости 60—70° С; выражение «теплая» вода (или раствор) подразумевает температуру жидкости 30—40° С.

Выражение «разбавленный» (1:1); (1:2); (1:10) и т. п. подразумевает: первые цифры — объемные части соответствующей концентрированной кислоты, аммиака и др.; вторые цифры — объемные части воды. Если же подобные указания не даются, то имеется в виду применение концентрированных кислот, аммиака и др.

Все аналитические операции, связанные с растворением навесок анализируемых и других материалов в кислотах, с выпариванием кислот и их рас-

<sup>1</sup> «Отклонения» (в отличие от «расхождений» - без удвоения) относятся к средним результатам определения данного элемента в стандартном образце, которые сопоставляются с заранее известным «установленным содержанием» этого элемента, приведенным в свидетельстве на данный стандартный образец.

Таблица 1

## Химический состав некоторых ферросплавов и углеродистых сталей\* [101]

Марка сплава	Название (назначение сплава)	Химический состав, %						
		C	Si	Mn	Cr	P	S	Прочие элементы
Сп90	Ферросилиций	—	87—95	≤0,5	≤0,2	≤0,04	≤0,04	—
Сп75	»	—	72—78	≤0,7	≤0,5	≤0,04	≤0,05	—
МпО	Ферромарганец	≤0,5	≤2,0	≥80,0	—	≤0,30	≤0,03	—
Мп2	»	≤1,5	≤2,5	≥80,0	—	≤0,30	≤0,03	—
Мп4	»	≤7,0	≤2,0	≥76,0	—	≤0,38	≤0,03	—
Хр0000	Феррохром	≤0,06	—	—	≥65,0	≤0,06	≤0,04	—
Хр0	»	0,16—0,25	—	—	≥60,0	≤0,06	≤0,04	—
Хр3	»	2,1—4,0	—	—	≥60,0	≤0,10	≤0,04	—
Хр6	»	6,6—8,0	—	—	≥65,0	≤0,07	≤0,04	—
СиХр50	Силикохром	≤0,1	50,0	—	30,0	≤0,06	≤0,04	—
ВІ	Ферровольфрам	≤0,5	≤0,4	≤0,2	—	≤0,05	≤0,008	... $\frac{W}{\geq 70,0}$
ВдІ	Феррованадий	≤0,75	≤2,0	—	—	≤0,10	≤0,10	... $\frac{V}{\geq 35,0}$
МоІ	Ферромolibден	≤0,10	≤0,1	—	—	≤0,10	≤0,10	... $\frac{Mo}{55,0}$
ТнІ	Ферротитан	≤0,20	≤3,5	—	—	≤0,05	≤0,05	... $\frac{Ti}{\geq 18,0}$
КаСиО	Силикокальций	—	≥31	—	—	≤0,05	≤0,04	... $\frac{Ca + Si}{\geq 90,0}$
МСтО	Сталь углеродистая	≤0,23	—	—	—	≤0,07	≤0,06	—
МСт1кп	То же	0,06—0,12	≤0,05	0,25—0,50	—	≤0,045	≤0,055	—
МСт2кп	»	0,09—0,15	≤0,07	0,25—0,50	—	≤0,045	≤0,055	—
МСт3кп	»	0,14—0,22	≤0,07	0,30—0,60	—	≤0,045	≤0,055	—
МСт7	»	0,50—0,62	0,15—0,35	0,50—0,80	—	≤0,045	≤0,055	—
—	Сталь автоматная	0,13	0,25	0,7	—	0,10	0,11	—
А	Сталь электротехническая	0,015	0,004	0,03	0,03	0,003	0,02	... $\frac{Cu}{0,22}$

\* Перечень стандартных образцов химического состава и эталонов для спектрального анализа. Лаборатория стандартных образцов при Уральском Институте черных металлов, Свердловск, 1960.

Химический состав некоторых чугунов и сталей,

Марка сплава	Название (назначение) сплава	Химический				
		C	Si	Mn	Cr	V
	Чугун литейный хромоникелевый	3,37	2,31	0,78	1,70	—
	Чугун литейный хромоникеловотитановый	2,79	2,47	0,56	3,22	—
Ст. 20 НЛ2	Сталь углеродистая » низколегированная	0,20	0,25	0,57	0,07	—
		0,16	0,34	0,71	0,78	—
12×310	Сталь низколегированная	0,14	0,49	0,34	2,60	—
ШХ15 Р18	Сталь шарикоподшипниковая Сталь быстрорежущая	1,01	0,25	0,30	1,47	—
		0,81	0,28	0,18	3,97	1,18
Р9К10	Сталь быстрорежущая с кобальтом	0,8—	0,15—	0,3	3,8—	1,6—
		—0,9	—0,30		—4,4	—2,0
Р9К3	Сталь быстрорежущая с кобальтом	0,8—	0,15—	0,3	3,8—	1,6—
		—0,9	—0,30		—4,4	—2,0
X25T	Сталь толстолистовая	0,09	0,46	0,40	25,0	—
X28/ с азотом/	» »	0,08	0,32	0,46	27,70	—
2X13	Сталь хромистая нержавеющая	0,22	0,35	0,69	13,35	—
X17H2M	Сталь хромистая нержавеющая	0,16	0,35	0,63	17,58	—
X17H2Ю ЭИ533	То же Сталь низкоуглеродистая аустенитная	0,17	0,51	0,65	17,58	—
		0,030	—	3,50	23,15	—
1X18H9T	Сталь хромоникелотитановая	0,10	0,71	0,99	18,11	—
X15H60	Сплав омического сопротивления	0,02	1,21	0,18	16,62	—
20X3MВФ	Сталь хромомолибденовольфрамованадиевая	0,19	0,32	0,39	2,71	0,71
X18H11Б	Сталь хромоникелениобиевая	0,09	0,61	1,08	18,49	—
X5H19M3Д3	Сталь хромоникелемолибденомедистая	0,03	—	—	5,0	—

состав, %											
Ni	Co	Mo	W	Nb	Cu	Ti		N <sub>2</sub>		P	S
						Al	B				
0,93	—	—	—	—	—	—	—	—	0,169	0,016	
0,98	—	—	—	—	—	$\frac{\text{Ti}}{0,28}$	—	—	0,394	0,019	
0,18	—	—	—	—	0,16	—	—	—	0,023	0,03	
0,55	—	—	—	—	0,5	—	—	—	0,011	0,034	
—	—	—	—	—	—	$\frac{\text{Al}}{0,07}$	—	—	0,3	0,03	
0,13	—	—	—	—	0,14	—	—	—	0,017	0,005	
0,18	—	—	17,54	—	0,16	—	—	—	0,022	0,013	
До 0,03	9,5—	—	9,0—	—	—	—	—	—	До 0,03	До 0,03	
До 0,03	10,5	—	10,5	—	—	—	—	—	До 0,03	До 0,03	
До 0,03	2,5—	—	9,0—	—	—	—	—	—	До 0,03	До 0,03	
	—3,5	—	—10,5	—	—	—	—	—	—	—	
0,21	—	—	—	—	—	$\frac{\text{Ti}}{0,40}$	—	—	0,035	0,013	
0,47	—	—	—	—	—	—	—	$\frac{\text{Cr}}{0,23}$	0,032	0,016	
0,22	—	—	—	—	—	—	—	$\frac{\text{B}}{0,003}$	0,004	0,009	
1,95	—	0,86	—	—	—	—	—	—	0,007	0,017	
1,79	—	—	—	—	0,45	—	—	—	0,005	0,0013	
23,77	—	—	—	—	3,05	—	—	—	—	—	
10,74	—	—	—	—	0,22	$\frac{\text{Ti}}{0,57}$	—	—	0,028	0,010	
60,2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002	0,003	
0,18	—	0,43	—	—	—	—	—	—	0,017	0,009	
13,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18,07	—	3,05	—	—	3,04	—	—	—	—	—	

творов, с нейтрализацией солянокислых растворов аммиаком с сероводородом и его солями, и другие операции, вызывающие выделение вредных паров и газов, должны производиться в вытяжном шкафу (см. «Правила охраны труда при работе в химических лабораториях» на стр. 318).

## ИНСТРУКЦИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ (ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ) РАСТВОРОВ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ МОДЕЛИ СФ-4

### *Назначение спектрофотометра СФ-4 \**

Фотоэлектрический нерегистрирующий кварцевый спектрофотометр модели СФ-4 служит для измерения светопропускания (оптической плотности) и снятия спектров поглощения жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 220 до 1100 мкм (рабочий диапазон).

### *Основные части спектрофотометрической установки*

- а) Спектрофотометр (монохроматор) СФ-4 (рис. 18) \*\*.
- б) Стабилизатор.
- в) Аккумуляторная батарея.
- г) Выпрямитель (для зарядки аккумуляторной батареи).

Все части установки должны быть размещены на массивном (устойчивом) столе в помещении, не содержащем паров кислот, аммиака, сероводорода и других подобных веществ.

### *Принцип действия спектрофотометра СФ-4*

На спектрофотометре СФ-4 измеряют светопропускание (оптическую плотность) прозрачного вещества (жидкого и твердого) по отношению к эталону, пропускание которого принимают за 100%, а оптическую плотность считают равной нулю.

Для этого на пути света определенной длины волны (монохроматического), выходящего из монохроматора, поочередно устанавливают эталон и измеряемый образец, отношение светового потока, прошедшего через измеряемый образец к световому потоку, прошедшему через эталон, находят по шкале (пропускания (68) отсчетного потенциометра (40)\*\*\*.

### *Оптическая схема монохроматора*

Оптическая схема монохроматора — автоколлимационная (рис. 18). Свет от источника 1, в качестве которого служит лампа накаливания, водородная (дейтериевая) или ртутная лампа, попадает на зеркальный конденсор 2, который собирает его и направляет на плоское зеркало 3. Зеркало 3 отклоняет пучок лучей на 90° и направляет его на входную щель 4, защищенную пластинкой 5. Параллельный пучок лучей от зеркального объектива 6 попадает

\* В инструкции приводится краткое описание только тех основных частей и деталей спектрофотометра, которыми необходимо пользоваться при измерении на нем пропускания (оптической плотности), учитывая, что прибор находится в исправленном («рабочем») состоянии и заранее подготовлен к пользованию им. По этой причине в «Инструкции» не приводятся электрическая схема установки, более подробные данные о конструкции спектрофотометра и других «узлов», нет указаний по монтажу прибора, по устранению некоторых возможных неисправностей и др. Эти данные приводятся в «Руководстве к пользованию спектрофотометром», в «Аттестате» и в «Инструкции по уходу за стартерными аккумуляторными батареями», которые прилагаются к спектрофотометру (Государственный оптико-механический завод им. ОГПУ — Ленсовнархоза; гор. Ленинград). См. специальную литературу [10, 18].

\*\* В инструкции приводятся рисунки оптической схемы спектрофотометра (рис. 18) и само спектрофотометра — в закрытом (рабочем) и открытом видах (рис. 19, 20 и 21).

\*\*\* Приведенные в тексте инструкции номера отдельных частей и деталей установки, которыми пользуются в процессе измерения, соответствуют тем номерам, которыми они отмечены в руководстве завода. Эти номера относятся соответственно к следующим позициям: на рис. 18 — 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, на рис. 19 — 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 63, 64, 65, 66, 67, 68, на рис. 20 — 29; 30, 33, 35, 36, 37; 39, 40; на рис. 21 — 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61. Перечень названий соответствующих деталей спектрофотометра и их приведенные здесь номера см. на стр. 314.

на диспергирующую призму 7 с алюминированной отражательной гранью, которая разлагает его в спектр; диспергированный пучок лучей, длина волн которых зависит от положения, т. е. угла поворота призмы направляется обратно на зеркальный объектив 6.

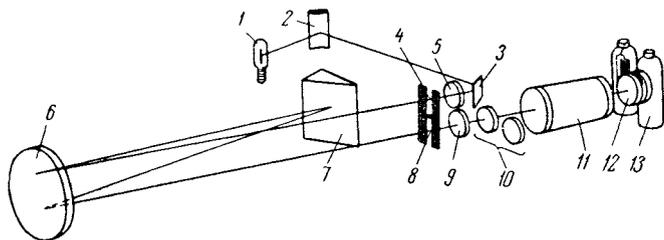


Рис. 18. Оптическая схема спектрофотометра модели СФ-4

Пройдя призму 7 под углом, близким к углу наименьшего отклонения, луч фокусируется объективом на выходной щели 8, расположенной под входной щелью 4.

Вращая призму 7, можно получить на выходе монохроматора свет различных длин волн, который, пройдя выходную щель 8, кварцевую линзу 9 и фильтр 10, поглощающий рассеянный свет, попадает в кювету с измеряемым раствором или эталоном 11 и, пройдя защитную пластинку 12, попадает на светочувствительный слой фотоэлемента 13.

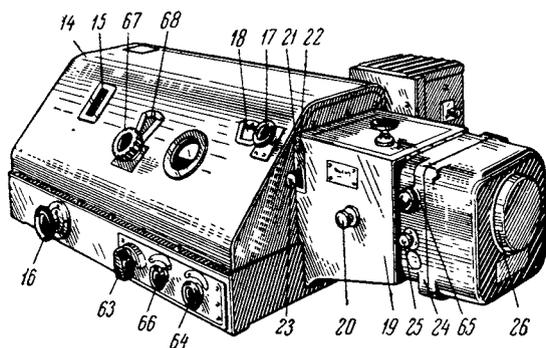


Рис. 19. Общий вид спектрофотометра модели СФ-4

Призма 7, линза 9 и защитная пластинка 12 сделаны из кристаллического кварца.

В нижней части блока 21 (рис. 19) на пути луча, выходящего из монохроматора, установлен движок с фильтрами, поглощающими рассеянный свет. Движок перемещается рукояткой 23 и устанавливается против щели в трех фиксируемых положениях:

- в первом положении (движок не выдвинут) — на пути луча находится оправа, в которую можно установить любой фильтр;
- во втором положении — установлен фильтр УФС2;
- в третьем положении — установлен фильтр ОС14.

Светофильтр УФС2 по истечении некоторого времени покрывается налетом, снижающим его пропускание. Для установки запасного светофильтра нужно снять кюветную камеру 19 и блок со светофильтрами.

При измерениях пропускания (оптической плотности) в области спектра 320—380 мкм на пути луча, выходящего из монохроматора, ставят фильтр из стекла УФС2; при измерениях в области спектра 590—770 мкм ставят фильтр из стекла ОС14.

При измерениях в области спектра 220—650 мкм (ультрафиолетовое и видимое излучение) служит сурьмяно-цезиевый фотозлемент 29 (рис. 20) при измерениях в области спектра 600—1100 мкм (красное и инфракрасное излучение) служит кислородно-цезиевый фотозлемент 30.

Фотозлементы 29 и 30 помещены в герметизированной камере 24; переключение фотозлементов производят рукояткой 25 (при длине волны 625 мкм).

В одном из крайних положений рукоятки (рукоятка не выдвинута) на пути луча устанавливается сурьмяно-цезиевый фотозлемент 29. В другом по-

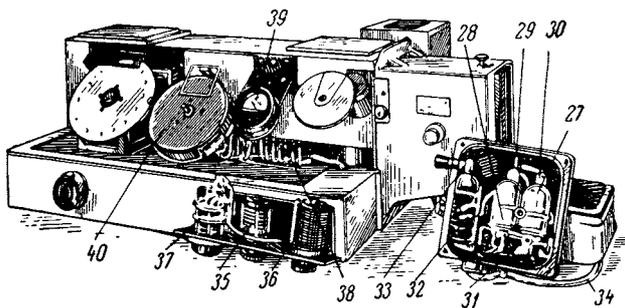


Рис. 20. Внутренний вид спектрофотометра модели СФ-4

ложении (рукоятка выдвинута) устанавливается кислородно-цезиевый фотозлемент 30. Фотозлементы защищены от влаги осушителем (силикагель и др.), содержащимся в патроне 26. Осушитель следует периодически менять (сухой поглотитель влаги голубого или белого цвета, а отработанный — розового). Действие отработанного (розового) осушителя может быть восстановлено нагреванием его при 150—180°С в термостатированной печи в течение 4—5 ч. Для смены осушителя нужно вывернуть специальным ключом патрон 26.

Источниками освещения со сплошным спектром излучения, обеспечивающим широкий диапазон работы спектрофотометра, служат: водородная или дейтериевая лампа — при измерениях в области спектра 220—320 мкм (ультрафиолетовая область); лампа накаливания — при измерениях в области спектра 320—1100 мкм (видимая и инфракрасная области). Ртутная лампа (обладающая линейным спектром) служит для проверки градуировки спектрофотометра (она не предназначена для проведения спектрофотометрических измерений) (см. стр. 313).

Водородную лампу включают через стабилизатор, имеющийся в комплекте спектрофотометра. Для этого соединяют шлангом осветитель со стабилизатором. К гнездам «Ток накала» стабилизатора подсоединяют амперметр переменного тока на 5 а, предварительно вынув короткозамкнутую вилку. Прежде чем включить стабилизатор в сеть, убеждаются в том, что стрелки выключателей «Накал» и «Высокое напряжение» находятся в положении «Выключено», а выключатель «Анод» — в положении «Включено» и реостат выведен по стрелке до упора. Шторка — переключатель 65 у фотозлемента должна быть закрыта (опущена вниз), а ручка переключателя прибора 63 находится в положении «Выключено» Отсчетная шкала 68 должна быть уста-

новлена рукояткой 67 на положении оптической плотности, равной нулю. Ручка переключателя прибора 63 может находиться в четырех положениях: «Выключено»; «Включено» «X 1»; «X 0,1».

После этого включают стабилизатор в сеть, переводят выключатель «Накал» в положение «Включено» и реостатом доводят ток накала до значения, указанного в паспорте (обычно — 4,5 а). Дав лампе прогреться в течение 0,5—1 мин, ставят выключатель «Высокое напряжение» в положение «Включено». В течение 10 мин стрелка миллиамперметра, подключенного к гнездам «Разрядный ток», устанавливается на 300 ма. Через 10 мин стрелка миллиамперметра, подключенного к гнездам «Разрядный ток», устанавливается на 30 ма. Через 10 мин ток накала с помощью реостата устанавливают по паспорту водородной или дейтериевой лампы на рабочий режим около 4 а, после чего можно приступить к измерениям.

Выключение водородной лампы производят в обратной последовательности: сначала выключается высокое напряжение, а затем ток накала.

Питание ртутной лампы осуществляется так же, как и водородной (дейтериевой) лампы от сети переменного тока высокого напряжения, и при работе с ней (при включении и выключении) следует соблюдать те же предосторожности.

Для включения лампы накаливания необходимо припаять два конца шланга осветителя к аккумуляторной батарее (6 в) и включить выключатель на задней стенке осветителя.

При повторных включениях водородной или ртутной ламп следует дать им остыть и лишь после этого включать снова. Лампу устанавливают в специальном корпусе на кронштейне, расположенном в задней части спектрофотометра.

Плоское зеркало 3, направляющее пучок света на входную щель 4 монохроматора, смонтировано в блоке 21, находящемся между корпусом спектрофотометра и кюветной камерой 19; плоское зеркало имеет регулировочный винт 22 для изменения направления пучка света.

Все основные элементы спектрофотометра (монохроматора), кварцевая призма, зеркальный объектив и щели помещены внутри чугунного корпуса, закрытого кожухом 14.

### *Регулировка источников света и зеркального конденсора*

Регулировкой источников света [лампы накаливания, водородной] или дейтериевой (и ртутной ламп) и зеркального конденсора 2 достигают наиболее яркого и равномерного освещения призмы 7\*.

Последовательность проведения проверки настройки источников света следующая.

1. Раскрыть щель спектрофотометра 4 на 2 мм.

2. Открыть крышку кюветной камеры 19 и поместить перед окном камеры фотоэлементов 24 лист белой бумаги.

3. Установить на спектрофотометре последовательно лампу накаливания, ртутную и водородную (дейтериевую) лампы (для проверки регулировки лампы накаливания и ртутной лампы на входе монохроматора установить зеленый свет).

Если регулировка источников света, проводимая на заводе, при транспортировке прибора не нарушена, то на белом фоне бумаги должен получиться равномерно освещенный треугольник — изображение линзы; для водородной и ртутной ламп может получиться прямоугольник с двумя срезанными углами.

Если освещение окажется неравномерным, то регулируют лампу имеющимся в комплекте длинным ключом 55 (рис. 21) по высоте и в горизонтальной плоскости, достигая этим наиболее равномерного освещения. Установка лампы по высоте производится винтом 56, при снятой крышке кожуха

\* Источники света отрегулированы на заводе, но достигнутая настройка их может быть нарушена при транспортировке спектрофотометра.

осветителя; регулировка в горизонтальной плоскости — поворот вокруг вертикальной оси осуществляется винтом 57, а перемещение по двум взаимно перпендикулярным направлениям — винтами 58 и 59. Для этого ключ вводят внутрь кожуха осветителя через дверцы 60.

4. Если регулировкой лампы достигнуть достаточно яркого изображения призмы не удастся, то освещение щели 4 исправляют зеркальным конденсором 2, поворачивая регулировочный винт 61.

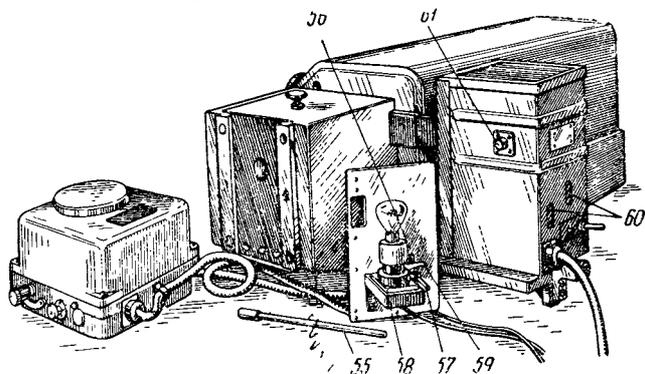


Рис. 21. Задний вид спектрофотометра модели СФ-4

#### *Фотоэлектрическая проверка градуировки шкалы длин волн по спектру ртутной лампы<sup>1</sup>*

Сущность проверки градуировки шкалы длин волн 15 состоит в том, что, наблюдая фотоэлектрическим путем<sup>2</sup> прохождение через щель определенной линии спектра ртути при вращении рукоятки шкалы длин волн 16, останавливают вращение рукоятки как раз в тот момент, когда через щель проходит максимум этой линии, и сравнивают полученное показание шкалы 15 с данными атласа или аттестата к данному спектрофотометру.

Проверку градуировки шкалы длин волн следует проводить систематически, через 1—2 месяца.

Для этого необходимо произвести следующее:

1. Поставить переключатель прибора 63 в положение «X 1»
2. Установить потенциометр чувствительности 36 в рабочее положение, для чего сделать четыре-пять оборотов рукоятки 64 от одного из крайних ее положений.
3. Поставить рукояткой 25 сурьмяно-цезиевый фотоэлемент 29 в рабочее положение (рукоятка не выдвинута) и скомпенсировать темновой ток при закрытой шторке-переключателе 65 (опущена вниз); для этого вращением рукоятки потенциометра темнового тока 66 приводят стрелку миллиамперметра 39 в нулевое положение (длинный штрих посредине шкалы).
4. Установить рукояткой 67 отсчетный (измерительный) потенциометр 40 на деление 3—5% нижней шкалы пропускания.
5. Установить рукояткой 16 длину волн примерно 530 мкм и поставить шторку-переключатель 65 в положение «Открыто» (поднята вверх до отказа).

<sup>1</sup> Длины волн эмиссионного спектра ртути приведены в атласах спектральных линий,

<sup>2</sup> Фотоэлектрический метод проверки градуировки шкалы длин волн является более точным и охватывает весь диапазон работы спектрофотометра. Проверку (наблюдение) можно проводить и визуальным путем (см заводское руководство к пользованию спектрофотометром). Визуальную проверку градуировки шкалы длин волн производят обычно только в тех случаях, когда можно предполагать значительный сдвиг шкалы, например в результате транспортировки прибора, при переносе его на новое место и в других подобных случаях. См. специальную литературу [10, 18].

6 Вывести линию «546,1» *мкк* (зеленая линия спектра ртути) на выходную щель медленно вращая рукояткой 16 шкалу длин волн 15 в сторону увеличения; при этом стрелка миллиамперметра 39 будет отклоняться влево. Уменьшая ширину щели, удерживают стрелку в пределах шкалы.

В момент максимального отклонения стрелки влево, определяемого началом обратного движения стрелки вправо, прекращают вращение рукоятки 16 и снимают отсчет.

Момент максимального отклонения стрелки соответствует прохождению через щель максимума линий. Отсчет по шкале 15 должен быть при этом равен 546,1 *мкк* с отклонением не превышающим указанного в аттестате прибора для данной длины волн ( $\pm$ )

Таким же путем проверяют градуировку во всем диапазоне от 220 до 1100 *мкк* (по длинам волн, указанным в аттестате)\*.

Если не наблюдается достаточно хорошего совпадения в показаниях прибора, то этого достигают поворотом зеркального объектива 6. Для этого снимают крышку с надписью «Регулировка зеркала», расположенную с левой стороны кожуха 14, и специальным ключом, имеющимся в комплекте прибора, осторожно поворачивают зеркальный объектив 6.

Вращение рукоятки шкалы длин волн 16 производят только по часовой стрелке. Если выполняют повторную проверку градуировки, то во избежание ошибки из-за мертвого хода необходимо повернуть шкалу против часовой стрелки на 3—5 *мкк* от деления, на котором обнаружена проверяемая линия. Поворотом зеркального объектива добиваются соответствия положения линии делению «546,1» шкалы длин волн.

7. Проверить таким же путем градуировку прибора по другим линиям ртутно-гелиевого спектра, а именно: 248,2; 253,7, 280,4; 302,2; 365,0; 404,7; 435,8; 577,0; 587,6\*; 1014; 1083\* *мкк*

Проверку градуировки в ближайшей инфракрасной области производят с кислородно-цебиевым фотоэлементом

#### *Кюветы и держатели для них*

Спектрофотограф СФ-4 снабжен кюветами двух форм — прямоугольными и цилиндрическими (сборными).

Прямоугольные кюветы дают номинальную толщину оптического слоя жидкости 10 *мм*. Фактическая толщина слоя жидкости, образуемая в каждой кювете, указана в аттестате спектрофотометра<sup>2</sup>; кюветы нумерованы. Прямоугольные кюветы сделаны из оптического кварца (сварные) и применяются для измерения пропускания (оптической плотности) растворов в любой доступной данному прибору области спектра. Кюветы помещаются в металлический держатель с четырьмя гнездами: в одно из них устанавливают кювету с раствором, пропускание которого в данном измерении принимается равным 100% (обычно таким раствором служит сам растворитель, в том числе органические вещества, применяемые для экстрагирования); в другое гнездо (или в два-три остальных) помещают кювету с исследуемым раствором (или соответственно две-три кюветы с исследуемыми растворами)

Держатель с кюветами устанавливают в каретку, имеющуюся в кюветной камере (для этого поднимают крышку камеры 19), так, чтобы белая точка (указатель) каретки соответствовала точке (указателю) на держателе кювет. Каретка перемещается рукояткой 20 и имеет четыре фиксированных положения (соответственно четырём гнездам держателя кювет), обозначенных на рукоятке каретки (см. ниже). Для фиксации положения держателя прямоугольных кювет пользуются рамкой, помещенной в соответствующие вертикальные прорези в стенках каретки кюветной камеры 19.

Каретка 20 имеет четыре фиксированных положения. Положения «1», «2», «3», «4», используют при работе с прямоугольными кюветами (и твер-

\* Отмеченные линии не всегда присутствуют в спектре лампы.

<sup>2</sup> Фактические данные должны быть вывешены у места расположения спектрофотометра. Это относится и к величинам пропускания нейтральных фильтров и к другим данным, приведенным в аттестате

дыми веществами) в соответствующих для них держателях; положения «1» и «4» используют при работе с цилиндрическими кюветами.

*Цилиндрические (сборные)* кюветы имеются в наборе (попарно) для следующих номинальных толщин слоя жидкости: 4,05; 4,10; 4,20; 4,50; 5,0; 10; 20; 50 мм (фактическая толщина слоя жидкости, образуемая в каждой кювете, указана в аттестате спектрофотометра)<sup>1</sup>; все кюветы («стаканы») «А» и «Б» каждой пары — нумерованы.

Цилиндрические (сборные) кюветы представляют собой отрезки стеклянной трубки («стаканы»), подобранные попарно по длине, закрываемые с обоих концов кварцевыми или стеклянными крышками (последние обозначены буквой «С»). Те или другие крышки применяют в зависимости от спектральной области, в которой будет проводиться измерение. Стеклянные крышки применяют для области спектра 400—1100 мμк.

Кроме указанных толщин слоя, в цилиндрических кюветах можно получить также слои жидкости толщиной 0,05; 0,10; 0,2; 0,5 и 1 мм, для чего в соответствующие «стаканы» указанных выше цилиндрических кювет помещают кварцевые вкладыши толщиной (номинальной) 4 мм (фактическая толщина вкладышей указана в аттестате спектрофотометра)<sup>1</sup>.

Цилиндрические кюветы вставляют в предназначенные для них держатели; при этом первые пять пар кювет (см. выше) вставляют в два держателя соответственно для каждой кюветы данной пары, предназначенные для пары кювет с толщиной слоя 5,0 мм, а каждая из остальных четырех пар кювет имеет по два своих держателя.

Для фиксации положения держателей цилиндрических кювет пользуются пружинящими прижимами, которые вставляются в горизонтальные прорези кюветной камеры 19.

При измерениях с высокой точностью следует учитывать разность пропускания применяемых пар кювет, наполненных раствором. Данные о пропускемости кювет приведены в аттестате спектрофотометра. Пропускимость кювет периодически проверяют, для чего их наполняют дистиллированной водой и полученные данные сопоставляют с данными, приведенными в аттестате.

Кюветы и крышки следует сохранять в чистоте, не оставлять в них лишнее время исследуемые растворы и мыть тут же после использования, чтобы предупредить изменение их пропускания. Кюветы моют теплой водой; при сильном загрязнении их можно помещать на короткое время в разбавленную (1:1) азотную кислоту.

Если перед употреблением кювета («стакан») оказывается по той или иной причине влажной то ее перед наполнением анализируемым или эталонным раствором следует высушить или ополоснуть два-три раза тем же раствором. Во избежание запыления кювет их нужно хранить в закрытом шкафчике.

Наполнение цилиндрических (сборных) кювет. Для наполнения цилиндрических кювет раствором (анализируемым или эталонным) берут стеклянную или кварцевую крышку в зависимости от области спектра, в которой будут проводить измерение (см. выше), помещают ее на чистую, полированную твердую подкладку и, подводя сбоку, притирают к крышке соответствующий по толщине слоя жидкости цилиндр («стакан») и наполняют его раствором до образования выпуклого мениска. После этого сверху осторожно надвигают по краям «стакана» другую такую же крышку, пока стакан окажется полностью закрытым, одновременно следя за тем, чтобы внутри его не остались пузырьки воздуха. Собранную описанным способом наполненную цилиндрическую кювету осторожно снимают с подкладки, придерживая крышки, и устанавливают в металлический держатель (см. выше), в который предварительно положена кольцеобразная резиновая прокладка; сверху кладут вторую такую же прокладку и навинчивают металлическую крышку. Держатель с кюветой устанавливают в каретке, находящейся в кюветной камере 19.

<sup>1</sup> См. сноску 2 на стр. 311.

*Последовательность операций при измерении пропускания  
(оптической плотности) на спектрофотометре СФ-4*

Работу на спектрофотометре следует выполнять при температуре помещения 16—20° С<sup>1</sup>. При этом необходимо производить следующее:

1. Установить осветитель в рабочее положение и включить источник света (лампу накаливания или водородную (дейтериевую) лампу).

2. Поместить переключатель прибора 63 в положение «Включено» и рукояткой 64 установить потенциометр чувствительности 36 в среднее положение.

На приборе можно работать и при других положениях потенциометра чувствительности, однако необходимо учесть, что при вращении рукоятки 64 по часовой стрелке на отсчетный потенциометр 40 подается большее напряжение и поэтому увеличивается точность отсчета, но увеличивается также и рабочая ширина щели 18, т. е. ухудшается монохроматичность светового потока.

3. Установить требуемую длину волны, вращая шкалу 15, с помощью рукоятки 16 в сторону увеличения длины волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то следует вернуть ее на 3—5 мкм и вновь подвести на требуемое деление. Использование светофильтра обязательно.

4. Поместить в кюветную камеру 19 держатель с кюветами, содержащими измеряемый и эталонный растворы так, чтобы в одном (исходном) положении каретки световой пучок проходил через эталон (кювета с соответствующим растворителем и др.), пропускание которого принимают за 100%, а в другом положении каретки — через анализируемый раствор. Необходимо проследить, чтобы световой пучок не срезался.

5. Установить рукояткой 25 сурьмяно-цезиевый 29 или кислородно-цезиевый 30 фотоэлемент в зависимости от области спектра, в которой будет проводиться измерение (см. стр. 308), и вращением рукоятки 66 потенциометра темнового тока 35 при закрытом шторкой фотоэлементе (рукоятка 65 опущена вниз) привести стрелку миллиамперметра 39 в нулевое положение.

6. Установить каретку в положение, при котором луч проходит через эталон (см. п. 4) и поставить шторку-переключатель 65 в положение «Открыто».

7. Привести стрелку миллиамперметра 39, служащего в качестве нуля-инструмента, в нулевое положение изменением ширины щели 18 и затем, более точно, — рукояткой 64 потенциометра чувствительностью 36.

8. Установить на пути луча кювету с измеряемым раствором, передвигая рукояткой 20 каретку с держателем кювет (см. стр. 311 и выше п. 4).

9. Поставить переключатель прибора 63 в положение «X I» и вращением рукоятки 67 отсчетного потенциометра 40 перевести стрелку миллиамперметра 39 в нулевое положение. По шкале 68 снять отсчет: по нижней шкале — пропускание в %; по верхней шкале — оптическую плотность.

При измерении растворов с пропусканием меньше 10% переключатель прибора 63 ставят в положение «X 0,1». В этом случае полученное по нижней шкале значение процента пропускания умножают на 0,1, а к показанию оптической плотности по верхней шкале прибавляют единицу.

10. Поставить шторку-переключатель 65 в положение «Закрыто»; измерение считается правильным, если стрелка миллиамперметра 39 возвращается при этом в нулевое положение.

Если в положении «Закрыто» стрелка миллиамперметра 39 длительное время стоит в нулевом положении, то переключение шторки-переключателя 65 после каждого измерения не обязательно.

11. Поставить переключатель 63 в положение «Выключено».

12. Выключить источник света — лампу накаливания или водородную (дейтериевую) лампу. Последнюю выключают выключением на стабилизаторе высокого напряжения и накала и поворотом реостата по стрелкам до упора. Стабилизатор выключают из сети.

<sup>1</sup> При более высокой температуре темновой ток фотоэлемента увеличивается, что влечет за собой «сползание» стрелки миллиамперметра 39.

Перечень отдельных деталей спектрофотометра, которые приводятся в действие при измерении пропускания (оптической плотности), и их номера, соответствующие приведенным в данной инструкции (рис. 18—21).

№ детали	Название детали
1 } 2 } 3 } 4 } 5 } 6 } 7 } 8 } 9 } 10 } 11 } 12 } 13 }	(Рис. 18) Источник света (лампа накаливания, водородная или дейтериевая лампа, ртутная лампа) Зеркальный конденсор Зеркало плоское Щель входная Защитная пластинка Объектив зеркальный Призма кварцевая, диспергирующая Щель выходная Линза кварцевая Фильтр, поглощающий рассеянный свет Кювета с раствором Защитная пластинка Фотоэлемент
14 } 15 } 16 } 17 } 18 } 19 } 20 } 21 } 22 } 23 }	(Рис. 19) Кожух спектрофотометра Шкала длин волн Рукоятка для поворота призмы и шкалы длин волн Рукоятка для раскрывания и закрывания щели Шкала открытия щели в мм Кюветная камера Рукоятка для перемещения каретки с держателем кювет Блок, в котором смонтировано плоское зеркало (см. п. 3). Винт для регулировки плоского зеркала (см. п. 3). Рукоятка для перемещения светофильтров, поглощающих рассеянный свет
24 } 25 } 26 } 29 } 30 } 33 } 35 } 36 } 37 } 39 } 40 }	(Рис. 20) Камера с фотоэлементами (герметизированная) Рукоятка для перемещения фотоэлементов Патрон с осушителем для фотоэлементов Фотоэлемент сурьмяно-цезиевый Фотоэлемент кислородно-цезиевый Окно со шторкой-переключателем Потенциометр темнового тока (см. п. 66). Потенциометр чувствительности (см. п. 64) Переключатель спектрофотометра (см. п. 63) Миллиамперметр (нуль-инструмент) Отсчетный (измерительный) потенциометр (см. п. 67)
55 } 56 } 57 } 58 } 59 } 60 } 61 }	(Рис. 21) Ключ для регулировки источников света Винт для регулирования источников света То же » » » » Дверцы в кожухе осветителя для регулировки источника света Винт для регулировки зеркального конденсатора 2
63 } 64 } 65 } 66 } 67 } 68 }	(Рис. 19) Переключатель спектрофотометра (включает четыре позиции) Рукоятка потенциометра чувствительности (см. п. 36) Шторка-переключатель (см. п. 33) Рукоятка потенциометра темнового тока (см. п. 35) Рукоятка отсчетного (измерительного) потенциометра (см. п. 40) Шкала для отсчета пропускания и оптической плотности

# ИНСТРУКЦИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ (КОЭФФИЦИЕНТА СВЕТОПРОПУСКАНИЯ) РАСТВОРА НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМ ФОТОКОЛОРИМЕТРЕ МОДЕЛИ ФЭК-М<sup>1</sup>

## Основные узлы фотоколориметра

Фотоколориметр модели ФЭК-М (рис. 22) относится к классу объективных фотометрических приборов, на котором измерение интенсивности световых потоков (пучков) проводится с помощью двух селеновых фотоэле-

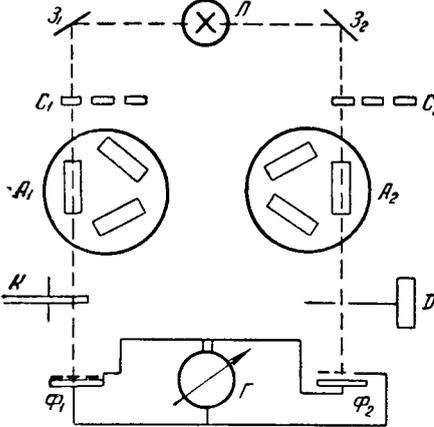


Рис. 22. Принципиальная схема фотоэлектрического колориметра модели ФЭК-М

$L$  — лампа накаливания (источник света);  $Z_1, Z_2$  — зеркала для отражения луча света;  $C_1, C_2$  — светофильтры;  $A_1, A_2$  — ячейки с держателями для кювет;  $\Phi_1, \Phi_2$  — фотоэлементы;  $D$  — переменная щелевая диафрагма, связанная с отсчетным барабаном, вращением которого достигается изменение ширины щели диафрагмы, а следовательно, и величины светового потока, падающего на фотоэлемент  $\Phi_2$ ;  $K$  — фотометрический нейтральный клин для ослабления светового потока, падающего на фотоэлемент  $\Phi_2$ ;  $G$  — гальванометр, на который включены по дифференциальной схеме фотоэлементы  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$

ментов  $\Phi_1, \Phi_2$ , соединенных между собой и на гальванометр  $G$ , по дифференциальной схеме<sup>2</sup>. Конструкция прибора основана на уравнении интенсивности двух световых потоков, идущих от одного источника (лампы накаливания  $L$ ) при помощи щелевой диафрагмы  $D$  (см. принципиальную схему на рис. 22).

Две ячейки с держателями кювет  $5$  (рис. 23), каждая имеет по три гнезда для установки в них кювет, закрепленных на вращающемся горизонтальном диске (столике); диск имеет три фиксированных положения.

Ручка  $15$  служит для установки светофильтров на пути световых потоков. Набор включает четыре светофильтра: нейтральный, зеленый, синий и красный, которые обеспечивают удовлетворительную для данной цели монохроматизацию световых потоков.

Система нейтральных клиньев состоит из двух круговых клиньев: один — для грубой настройки, управляемый ручкой  $6$ , другой — для точной настройки, управляемый ручкой  $7$ .

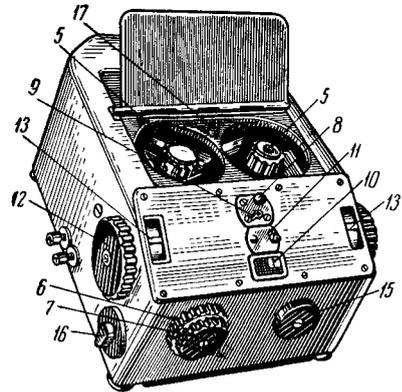


Рис. 23. Общий вид фотоколориметра модели ФЭК-М

<sup>1</sup> См. специальную литературу [1, 10, 17, 18, 76] и инструкцию завода к пользованию фотоколориметром.

<sup>2</sup> Оптическая схема фотоколориметра и общий вид его должны быть вывешены у места расположения прибора.

Лупа 10 служит для наблюдения за положением стрелки гальванометра 10, применяемого в качестве нулевого прибора<sup>1</sup>. Арретир 9 закрепляет в положении «Закрото» и освобождает в положении («Открыто») стрелку гальванометра (нуль-прибора) 10.

Рукоятка 16 используется для переключения гальванометра на меньшую и большую чувствительность. Цифры 1 и 2 (на панели рукоятки) указывают, на какую чувствительность включен гальванометр:

1 — на малую чувствительность.

2 — на большую чувствительность.

0 — гальванометр выключен.

Кроме перечисленных узлов, фотоколориметр ФЭК-М содержит: отсчетные барабаны 13 (правый и левый) щелевой диафрагмы; рукоятку 17 для закрытия световых пучков шторкой; стабилизатор напряжения и трансформатор (на рис. не показаны).

### *Последовательность операций при проведении измерений на фотоколориметре ФЭК-М*

До включения прибора в сеть через стабилизатор необходимо убедиться в том, что рукоятка 16 переключения чувствительности гальванометра находится в положении «0». Измерение оптической плотности раствора следует начинать опустя 15—20 мин. после включения фотоколориметра. Перед началом работы рукоятку арретира 9 следует поставить в положение «Открыто» и с помощью рукоятки 8 стрелку гальванометра 10 установить на нулевое деление; до этого следует проверить установку осветителя — лампы (на рис. 23 не показана; находится с задней стороны прибора).

Измерение оптической плотности раствора  $D$  (или коэффициента светопропускания раствора  $T$ ) на приборе следует начинать при включении гальванометра на малую чувствительность, для чего рукоятку 16 ставят в положение «1». Большая чувствительность (положение «2») включается только после уравнивания световых потоков при малой чувствительности.

Шкалу правого барабана 13 устанавливают на нулевое деление оптической плотности<sup>2</sup>. Диафрагма при этом имеет минимальную ширину. Рукояткой 15 устанавливают соответствующий окраске раствора светофильтр.

Для измерения оптической плотности анализируемого (окрашенного) раствора берут кювету с таким расстоянием между стенками, которое дает достаточную толщину слоя этого раствора в соответствии с интенсивностью его окраски; такие же кюветы применяют и для холостого раствора.

В правую и левую ячейки (в гнезда кюветодержателей) помещают кюветы с холостым раствором и вводят в пучок света. Для этого рукояткой 17 открывают шторки и освещают растворы.

Вращением круговых фотометрических клиньев 6 для грубой настройки и 7 для точной настройки устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Затем поворотом правого кюветодержателя вводят в световой поток заранее поставленную в гнездо кюветодержателя такую же кювету с исследуемым раствором. Стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого положения. Вращением измерительного барабана 13 увеличивают ширину диафрагмы, устанавливая стрелку гальванометра снова на нуль. Величина оптической плотности  $D$  отсчитывается по шкале правого барабана. Измерение проводят три раза и находят среднее значение для  $D$ . Для нахождения процентного содержания определяемого элемента пользуются калибровочной

<sup>1</sup> Гальванометр может быть вмонтированным в фотоколориметр или подключается к нему.

<sup>2</sup> Отсчетные барабаны (правый и левый) имеют две шкалы: красную — оптической плотности и черную — коэффициента светопропускания. Шкала правого барабана имеет значения оптической плотности  $D$  от «0» до 0,52 и коэффициента пропускания  $T$  от 100 до 30%. Оптическую плотность более концентрированных растворов измеряют, пользуясь шкалой левого барабана. Измерение по шкале правого барабана является более точным, так как полному обороту правого барабана соответствует меньший интервал значений оптической плотности  $D$  от 0 до 0,52; полному же обороту левого барабана соответствует интервал значений  $D$  от 0 до 2.

(градуировочной) кривой, выражающей зависимость оптической плотности раствора от концентрации данного элемента.

Для этого, определив значение оптической плотности  $D$  анализируемого раствора, как описано выше, находят на оси ординат точку, соответствующую данному значению  $D$ , из которой проводят линию, параллельную оси абсцисс до пересечения ее с калибровочной кривой, а из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и по точке пересечения с ней находят процентное содержание определяемого элемента.

*Калибровочную (градуировочную) кривую (график) строят, применяя для этого стандартный раствор соли определяемого элемента, или раствор соответствующего стандартного образца (с. о.) сплава, содержащего этот элемент (см. Общие указания на стр. 302, п. 4 б). Применяя такие растворы и варьируя содержание в них определяемого элемента (в диапазоне, соответствующем содержанию этого элемента в анализируемых сплавах), проводят с ними все те же процессы, что и с анализируемым раствором, для получения данного окрашенного соединения. Измерив оптические плотности  $D$  всей «серии» таких растворов (обычно — четырех-пяти), представляющих наибольшее, наименьшее и два-три промежуточных содержания определяемого элемента, откладывают на их числовые значения на оси ординат; на оси абсцисс откладывают соответствующие этим значениям  $D$  содержания в % данного элемента и по этим точкам строят калибровочную кривую.*

## ПРАВИЛА ПОСЫЛКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОБ В ЛАБОРАТОРИЮ НА ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ<sup>1</sup>

1. Металлические пробы чугунов, сталей и ферросплавов направляются цехами в лабораторию в виде тонкой и мелкой стружки или в виде тонкозмельченного порошка. Следует избегать посылки крупных кусков (осколков) и длинной, тем более толстой, витой стружки (исключение составляют пробы для определения в них содержания азота; в этом случае стружка должна быть более крупной). Стружка не должна быть окисленной (синей), что может произойти при сверлении.

2. Стружка во время сверления не должна загрязняться жиром и охлаждающими растворами: загрязненная стружка должна быть промыта в ацетоне, эфире или чистом бензине и затем высушена (на чистом железном листе или на плотной глянцевой бумаге), на воздухе.

3. Пробы должны быть однородными и не содержать посторонних примесей (кусочков бумаги, дерева, постороннего металла и др.).

4. Пробы должны помещаться в закрывающуюся металлическую или стеклянную посуду (соразмерную количеству пробы) или в крайнем случае — в специальные пакетики из плотной глянцевой (без ворса) бумаги.

5. На упаковке (этикетке) указывается наименование заказчика анализа (цеха и др.), название пробы (марка сплава) и ее текущий №, а также дата и подлежащие определению элементы.

Количество пробы должно быть достаточным для выполнения анализа на все элементы из расчета на 2—3 параллельных определения каждого элемента и для оставления в архиве лаборатории.

6. Пробы после выполнения их анализа (экспрессного, маркировочного, контрольного) хранятся в архиве лаборатории в течение от 2 до 6 месяцев. При необходимости хранения отдельных проб более продолжительное время об этом делают специальное указание в наряде-заказе и на упаковке (или заранее оговаривают срок хранения в отношении проб соответствующих сплавов или изделий).

7. Перед взятием навески для анализа пробу (особенно в виде мелко-го порошка) хорошо перемешивают встряхиванием сосуда, в котором она

<sup>1</sup> Данные правила относятся к тем случаям, когда пробу (стружку порошок и др.) металла готовят в цехе и в других отделах завода, т. е. вне лаборатории, к которой обращаются за выполнением анализа. При этом имеется в виду обязательное соблюдение всех общих правил и техники отбора средних проб металла, в том числе и по ходу плавки [1, 6, 34—36, 40].

содержится, или на часовом стекле, стараясь, чтобы в навеску вошло больше мелкой стружки, а не одна-две крупные стружки; порошкообразный материал следует брать для навески маленьким шпателем из разных мест пробы, в том числе и со дна (см. Определение содержания углерода и графита, стр. 45, 46, 56).

## НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Многие химические реактивы (сухие препараты и их растворы, газы), применяемые или получаемые в химических лабораториях в процессе выполнения анализов, представляют собой вещества, сильно действующие на организм человека, и по своей вредности *причисляются к ядам*. Работа с химическими реактивами представляет собой также *опасность и вследствие возможного возникновения взрывов, пожаров, получения ожогов и др.*

Работа аналитика (студента) и всего персонала лаборатории с такими веществами должна проводиться с большой осторожностью и вниманием, с соблюдением всех условий, исключающих возможность возникновения несчастных случаев, вызывающих нередко тяжелые последствия.

Ниже приводятся некоторые основные указания (правила) по технике безопасности при работе в химических аналитических лабораториях<sup>1</sup>

### *Лабораторные яды*

1. Необходимо помнить всегда о том, что большинство химических реактивов и продуктов реакций (твердых, в растворе и газообразных) являются в той или иной степени ядовитыми и при известных условиях (например, при соответствующей концентрации) могут вызвать отравление, ожоги, **взрывы** и пожары.

2. Запрещается класть на лабораторные столы пищевые продукты, папиросы и др., а также употреблять их непосредственно в помещении лаборатории

Разлитые или рассыпанные на лабораторные столы и на другую лабораторную мебель или на пол реактивы, особенно концентрированные кислоты и едкие щелочи, должны быть тут же удалены, а соответствующее место тщательно вымыто водой. При необходимости залито кислотой место должно быть нейтрализовано раствором углекислого (или двууглекислого) натрия.

Кислота, попавшая на тело (кожу) или на одежду, должна быть тут же смыта водой; для ее нейтрализации может быть применен двууглекислый натрий (сухой или в растворе) или разбавленный раствор аммиака.

3. Все аналитические операции, связанные с растворением ацелизируемых и других материалов в кислотах, с выпариванием кислот и их растворов, с сероводородом, с подкислением и выпариванием растворов, содержащих цианистые соли, сероводород и его соли, с нейтрализацией солянокислых растворов аммиаком и с выпариванием аммиачных растворов и другие операции, вызывающие выделение вредных паров и газов (соляной, хлорной, фтористоводородной, азотной, серной кислот, окислов азота, двуокиси серы, цианистого водорода, ртути) должны проводиться в вытяжном шкафу с хорошей механической тягой (см. ниже)

4. При разбавлении концентрированной серной кислоты необходимо приливать ее только в холодную воду небольшими количествами при размешивании стеклянной палочкой, но ни в коем случае не наоборот.

5. Хлорная концентрированная кислота, особенно горячая, при контакте с органическими веществами вызывает взрывы. Поверхности деревянных

<sup>1</sup> Более подробные указания по технике безопасной работы в химических лабораториях приведены в книгах [1 (стр. 463), 25, 120, 371]. Правила по технике безопасности должны вывешиваться в лабораториях и сообщаться студентам.

частей вытяжных шкафов, в которых проводят работу с хлорной кислотой и ее выпаривание, должны часто промываться водой.

При необходимости растворения и выпаривания с хлорной кислотой растворов, содержащих органические вещества, необходимо предварительно прилить для их окисления азотную кислоту.

В вытяжном шкафу, в котором выпаривают хлорную кислоту и ее растворы, не следует проводить нейтрализацию аммиаком.

6 Цианистые соли и их растворы должны содержаться в вытяжном шкафу в закрытых сосудах. Подкисление таких растворов должно проводиться только в вытяжном шкафу с хорошей механической тягой. И использованные растворы, содержащие цианистые соединения, должны быть тут же вылиты в раковину, находящуюся непосредственно в вытяжном шкафу; вся посуда, содержащая такие растворы, и раковина, в которую они были вылиты, должны быть тщательно вымыты и ополоснуты водой. Руки работающего должны быть вымыты мылом и теплой водой (см. Примечание на стр. 254).

Работа с цианистыми солями и растворами должна проводиться в резиновых перчатках и в защитной маске; на коже рук не должно быть порезов и других открытых повреждений.

7. Щавелевая кислота и ее соли ядовиты. Пары кипящих растворов щавелевой кислоты и ее соединений являются «скрытым» ядом, который тут же (немедленно) не вызывает каких-либо симптомов, однако имеет серьезное последующее действие на организм.

При пользовании для промывания осадков раствором, содержащим щавелевую кислоту или ее соли, нагнетать воздух в промывалку необходимо только резиновой грушей, а не ртом.

8. Фтористоводородная (плавиковая) кислота и ее пары при попадании на кожу вызывают болезненные, медленно заживающие «ожоги». Твердый фтористый натрий и другие фтористые соли нельзя брать руками; при работе с ними следует пользоваться резиновыми перчатками, щипцами (шпательем).

9. Барий хлористый и его раствор ядовиты. При пользовании ими необходимо соблюдать большую осторожность. При промывании раствором хлористого бария осадка сульфата бария необходимо нагнетать воздух в промывалку резиновой грушей, а не ртом.

10. Бром жидкий вызывает на коже серьезные ожоги. Пары брома очень ядовиты; работа с бромом должна производиться в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией. Следует пользоваться защитной маской.

11. Аммиак газообразный и его концентрированные растворы оказывают весьма вредное действие на дыхательные пути организма. Работа с газообразным аммиаком и концентрированными его растворами, в том числе выпаривание их, должны проводиться в вытяжных шкафах.

12. Едкий натр и едкое кали в сухом виде нельзя брать непосредственно пальцами: их можно брать только щипцами (никелевыми или железными никелированными).

13. Ртутные пары и ее соли ядовиты. Работа с металлической ртутью должна проводиться на железных крашеных противнях с бортами. Разлитую ртуть необходимо тут же тщательно собрать. Во время работы со ртутью и ее солями не следует иметь на руках золотых, серебряных и других металлических изделий во избежание их амальгамирования.

14. Аммиачный раствор азотнокислого серебра способен взрываться при стоянии.

15. Категорически воспрещается набирать в пипетки перечисленные и другие ядовитые вещества (растворы) путем засасывания их ртом.

### *Огнеопасные вещества*

1. Огнеопасные вещества (спирты, эфиры, ацетон и др.) должны находиться в лаборатории в небольших количествах и храниться в металлическом ящике с запирающейся металлической крышкой. Ящик должен иметь несколько (3—5) ячеек для размещения в них соответствующего числа склянок (емкостью 0,5 л) с горючими жидкостями. Работа с горючими жидкостями

должна проводиться вдали от пламени горелок, электрических нагревательных приборов (с открытой спиралью) и других источников огня, в вытяжном шкафу или в отдельном хорошо вентилируемом помещении.

В помещениях лаборатории должны иметься огнетушители, ящики с песком и лопатой.

### Радиоактивные препараты

См. специальную литературу [120].

### Электронагреватели

Электрические лабораторные нагревательные приборы (печи, плиты и др.) должны быть заземлены; рубильники должны быть защищены специальными металлическими (изолированными) чехлами.

### Баллоны с сжатыми газами

1. Применяемые в химических лабораториях газы (азот, кислород, водород, углекислота, сернистый газ, аммиак, инертные газы и др.) содержатся в стальных баллонах и могут находиться в них в зависимости от физических свойств газа в сжатом (азот, кислород, водород, воздух, сжиженном (аммиак, углекислота, хлор) или растворенном (ацетилен) состояниях.

2. Каждый баллон предназначен только для определенного газа и окрашивается в установленный для данного газа характерный (отличительный) цвет с нанесенными соответствующего цвета полосами и надписью (см. ниже).

Наименование газа	Окраска баллона	Текст надписи	Цвет надписи	Цвет полосы
Азот	Черная	Азот	Желтый	Коричневый
Аммиак	Желтая	Аммиак	Черный	—
Аргон технический	Черная	Аргон технический	Синий	Белый
Водород	Темно-зеленая	Водород	Красный	—
Воздух	Черная	Сж. воздух	Белый	—
Гелий	Коричневая	Гелий	Белый	—
Кислород	Голубая	Кислород	Черный	—
Сероводород	Белая	Сероводород	Красный	Красный
Сернистый ангидрид	Черная	Сернистый ангидрид	Белый	Желтый
Углекислота	»	Углекислота	Желтый	—
Хлор	Защитная	—	—	Зеленый

Баллон должен заполняться только тем газом, для которого он предназначен.

3. Количество газа, вмещаемое в баллон, зависит от емкости баллона и от давления, под которым он содержится (от 6 до 150 кгс/см<sup>2</sup>).

4. Газ из баллона должен быть использован до остаточного давления не менее 0,5 кгс/см<sup>2</sup> для того, чтобы на заводе, где производится наполнение баллона газом, можно было бы путем выпуска остаточного газа точно определить, каким газом он наполнен.

5. Для регулирования давления газа при его выпуске на вентиль баллона устанавливают редуктор с двумя манометрами

6. Для предупреждения взрывов баллонов с газами необходимо:

а) не допускать падений баллонов и других механических ударов (особенно при низких температурах в том числе содержащегося газа, когда металл становится более хрупким). Для защиты от ударов и толчков при перевозке баллонов на них надевают резиновые или веревочные кольца;

б) отдельно стоящие (у рабочего места) баллоны необходимо закреплять (у стены) при помощи хомута или цепи;

в) предупреждать нагревание баллона, которое может привести к резкому увеличению давления сжатого газа на стенки баллона;

г) не наполнять баллоны газом выше допустимой нормы (проверяется заводом, наполняющим баллон);

д) не допускать совместного хранения баллонов с газами, образующими взрывоопасные смеси или самовоспламеняющиеся при контакте (например, кислорода или хлора с горючими газами).

## НОВАЯ ЕДИНИЦА ШКАЛЫ АТОМНЫХ ВЕСОВ ЭЛЕМЕНТОВ

В 1960 г. Международный союз чистой и прикладной физики, а в 1961 г. Международный союз чистой и прикладной химии приняли новую единицу шкалы атомных весов, вместо существовавших ранее двух шкал — физической и химической.

В основе прежней физической шкалы лежало значение 16 для массы атома изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$ ; в основе химической шкалы лежало значение 16 для природного кислорода, который представляет собой смесь изотопов. В основе новой шкалы лежит значение 12 для массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Приводимые в табл. 3 новые значения атомных весов или, правильнее, атомных масс не просто пересчитаны на новую шкалу, но также и исправлены по новым экспериментальным данным, полученным Международной комиссией по атомным весам.

Новые значения атомных масс, приведенные в табл. 3, определены и вычислены с точностью не менее половины единицы последнего десятичного разряда. В ряде случаев указана полученная в эксперименте нестабильность определений, связанная с колебаниями изотопного состава или условиями эксперимента.

В соответствии с практикой последних лет для радиоактивных элементов, за исключением тория и урана, даются не атомные веса, а целочисленные значения атомных масс для наиболее долгоживущих изотопов. Значения, обозначенные звездочкой, относятся к наиболее изученным изотопам.

Более подробный материал содержится в докладе Международной комиссии по атомным весам.

Таблица 3

Относительные атомные массы (атомные веса) элементов  
(1961 г.)\*

Атомный номер	Название элемента	Символ	Новое значение	Старое значение
1	Водород	H	1,00797 $\pm 0,00001^a$	1,0080
2	Гелий	He	4,0026	4,003
3	Литий	Li	3,939	6,940
4	Бериллий	Be	9,0122	9,013
5	Бор	B	10,811 $\pm 0,003^a$	10,82

\*а) Атомные веса, обозначенные таким образом, варьируют в указанных пределах вследствие колебаний в изотопном составе.

б) Эти атомные веса определены с указанной погрешностью, обусловленной техникой эксперимента.

в) В соответствии с Международными рекомендациями, принятыми для русского языка VIII Менделеевским съездом, элемент № 53 имеет символ I и пишется «Йод» через «Й» — долгие.

Атомный номер	Название элемента	Символ	Новое значение	Старое значение
6	Углерод	C	12,011115 $\pm 0,00005^a$	12,011
7	Азот	N	14,0067	14,008
8	Кислород	O	15,9994 $\pm 0,0001^a$	16
9	Фтор	F	18,9984	19,00
10	Неон	Ne	20,183	20,183
11	Натрий	Na	22,9898	22,991
12	Магний	Mg	24,312	21,32
13	Алюминий	Al	26,9815	26,98
14	Кремний	Si	28,086 $\pm 0,001^a$	28,09
15	Фосфор	P	30,9738	30,975
16	Сера	S	32,064 $\pm 0,003^a$	32,066 $\pm 0,003$
17	Хлор	Cl	32,453 <sup>b</sup>	35,457
18	Аргон	Ar	39,948	39,944
19	Калий	K	39,102	39,100
20	Кальций	Ca	40,08	40,08
21	Скандий	Sc	44,956	44,96
22	Титан	Ti	47,90	47,90
23	Ванадий	V	50,942	50,95
24	Хром	Cr	51,996 <sup>b</sup>	52,01
25	Марганец	Mn	54,9381	54,94
26	Железо	Fe	55,847 <sup>b</sup>	55,85
27	Кобальт	Co	58,9332	58,94
28	Никель	Ni	58,71	58,71
29	Медь	Cu	63,54	63,54
30	Цинк	Zn	65,37	65,38
31	Галлий	Ga	69,72	69,72
32	Германий	Ge	72,59	72,60
33	Мышьяк	As	74,9216	74,91
34	Селен	Se	78,96	78,96
35	Бром	Br	79,909 <sup>b</sup>	79,916
36	Криптон	Kr	83,80	83,80
37	Рубидий	Rb	85,47	85,48
38	Стронций	Sr	87,62	87,63
39	Иттрий	Y	88,905	88,92
40	Цирконий	Zr	91,22	91,22
41	Ниобий	Nb	92,906	92,91
42	Молибден	Mo	95,94	95,95
43	Технеций	Tc		(97)
44	Рутений	Ru	101,07	101,1
45	Родий	Ro	102,905	102,91
46	Палладий	Pd	106,4	106,4
47	Серебро	Ag	107,870 <sup>b</sup>	107,880
48	Кадмий	Cd	112,40	112,41
49	Индий	In	114,82	114,82
50	Олово	Sn	118,69	118,70
51	Сурьма	Sb	121,75	121,76
52	Теллур	Te	127,60	127,61
53	Йод	J	126,9044	126,91

Атомный номер	Название элемента	Символ	Новое значение	Старое значение
54	Ксенон	Xe	131,30	131,30
55	Цезий	Cs	132,905	132,91
56	Барий	Ba	137,34	137,36
57	Лантан	La	138,91	138,92
58	Церий	Ce	140,12	140,13
59	Празеодим	Pr	140,907	140,92
60	Неодим	Nd	144,24	144,27
61	Прометий	Pm		(147)*
62	Самарий	Sm	150,35	150,35
63	Европий	Eu	151,96	152,0
64	Гадолиний	Gd	157,25	157,26
65	Тербий	Tb	158,924	158,93
66	Диспрозий	Dy	162,50	162,51
67	Гольмий	Ho	164,930	164,94
68	Эрбий	Er	167,26	167,37
69	Тулий	Tu	168,934	168,94
70	Иттербий	Yb	173,04	173,04
71	Лютеций	Lu	174,97	174,99
72	Гафний	Hf	178,49	178,50
73	Тантал	Ta	180,948	180,95
74	Вольфрам	W	183,85	183,86
75	Рений	Re	186,2	186,22
76	Осмий	Os	190,2	190,2
77	Иридий	Ir	192,2	192,2
78	Платина	Pt	195,09	195,09
79	Золото	Au	196,967	197,0
80	Ртуть	Hg	200,59	200,61
81	Таллий	Tl	204,37	204,39
82	Свинец	Pb	207,19	207,21
83	Висмут	Bi	208,980	209,00
84	Полоний	Po	...	(210)*
85	Астат	At	...	(210)
86	Радон	Rn	...	(222)
87	Франций	Fr	...	(223)
88	Радий	Ra	...	(226)
89	Актиний	Ac	...	(227)
90	Торий	Th	232,038	232,05
91	Протактиний	Pa	...	(232)
92	Уран	U	238,03	238,07
93	Нептуний	Np	.....	(237)
94	Плутоний	Pu	.....	(242)
95	Америций	Am	.....	(243)
96	Кюрий	Cu	.....	(247)
97	Берклий	Bk	.....	(247)
98	Калифорний	Cf	.....	(249)
99	Эйнштейний	Es	.....	(254)
100	Фермий	Fm	.....	(253)
101	Менделеевий	Md	.....	(256)
102	Нобелий	No	.....	...

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Metallurgizdat, 1949.
2. Дымов А. М. Руководство для лаборатории технического анализа, Госхимиздат, 1934.
3. Дымов А. М. Заводские методы металлургического анализа. Госхимиздат, 1933.
4. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.
5. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ, Изд-во «Вышшая школа», 1962.
6. Бабаев М. В. Ускоренные методы анализа на ферросплавных заводах. Metallurgizdat, 1961.
7. Бабушкин А. А., Вазулин П. А., Королев Ф. А. и др. Методы спектрального анализа. Изд-во МГУ, 1962.
8. Гиллебрант В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
9. Клячко Ю. А., Атласов А. Г., Шапиро М. М. Анализ газов и включений в стали, Metallurgizdat, 1953.
10. Коваленко П. Н., Багдасаров К. Н. Физико-химические методы анализа. Изд. Ростовского-на-Дону университета, 1962.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Госхимиздат, 1961.
12. Крюкова Т. А., Снякова С. И., Арефьева Г. В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.
13. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, 1962.
14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Госхимиздат, 1962.
15. Лялик Ю. С. Физико-химические методы анализа. Госхимиздат, 1960.
16. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.
17. Мухина З. С., Никитина Е. И. и др. Методы анализа металлов и сплавов. Оборонгиз, 1959.
18. Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд. МГУ, 1961.

19. Прокуфьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Тех. теор. изд-во, Л., 1951.
20. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, 1960.
21. Рябчиков Д. И., Цитович И. К. Ионообменные смолы и их применение, Изд-во АН СССР, 1962.
22. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа, Физматгиз, 1961.
23. Сендэль Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949.
24. Брицке Э. В., Дымов А. М. Стандартные методы химического анализа чугунов и сталей, Изд-во АН СССР, 1940.
25. Стрижак Н. С., Большенко З. М. Основные правила безопасной работы в химических лабораториях. Госхимиздат, 1961.
26. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Ванатаметрия, Металлургияиздат, 1950.
27. Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Металлургия стали. Metallurgizdat, 1960.
28. Фалькова О. Б., Ломоносова Л. С. Спектральный анализ. Metallurgizdat, 1958.
29. Шеллер В. Р., Полуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. Госгеолтехиздат, 1962.
30. Яковлев П. Я., Федоров А. А., Буянов Н. В. Анализ материалов металлургического производства. Metallurgizdat, 1961.
31. Anil K. De, D. Phil. Separation of Heavy Metals, Pergamon Press London, 1961.
32. Duval, Clement. Inorganic thermogravimetric Analysis, Elsevier Publishing Co, London, 1953.
33. Kolthoff J. M., Elving P. H. Treatise on analytical Chemistry, Part II analytical chemistry of the Elements, Interscience Publishers, John Wiley, N. — J., 1962.
34. Pigott E. C. Ferrous Analysis, Modern Practice and theory, John Wiley and Sons, New—York, 1953.
35. Wehrich — Winkel. Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1954.
36. Westwood W., Mayer A. Chemical Analysis of Cast Iron and Foundry Materials, George Allen and Unwin LTD, London, 1960.
37. ГОСТ 2331—43. Сталь и чугун (нелегированные). Методы химического анализа.
38. ГОСТ 2604—44. Сталь и чугун (легированные). Методы химического анализа.
39. ГОСТ 2887—45. Ферросплавы. Методы химического анализа.
40. ГОСТ 7565—55. Методы отбора средних проб для химического анализа.
41. Клячко Ю. А., Шапиро М. Заводская лаборатория, 1950, 10, 1173.
42. Тананаев Н. В., Заводская лаборатория, 1962, 10, 1198.
43. Попова Н. М., Заславская Л. В. Заводская лаборатория, 1955, 11, 1285.
44. Заславская Л. В., Попова Н. М. Заводская лаборатория, 1957, 6, 656;

- Косолапова Т. Я., Радзиковская С. В. Заводская лаборатория, 1960, 2, 138.
45. Назарчук Т. Н., Печентковская Л. Е. Заводская лаборатория, 1961, 3, 256.
46. Богданченко А. Г. Заводская лаборатория, 1946, 1, 119.
47. Брунс Б., Брауде Г. Журнал аналитической химии, 1949, 5, 316
48. Flament P., Magot I. Revue de Metallurgie, 1954, 10, 702—708.
49. Ziegler N. A. Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 1929, 56, 231.
50. Wells I. E. Iron and Steel Inst, 1950, 166, 113.
51. Cook R. M. Speight G. E. Analyst, 1946, 81, 144.
52. Donaldson J. G. Trans. Amer. Foundrymen Assoc., 1942, 50, 931.
53. Генерюзов Б. А. Заводская лаборатория, 1949, 9, 1019.
54. Смирнов В. И., Ориент Б. Ф. Журнал аналитической химии, 1954, 6, 359.
55. Cotton J. Analyst, 70, 1946, 837, 466.
56. Арунин А. С. Заводская лаборатория, 1946, 4—5, 411.
57. Крюков Н. А., Ренгартен Е. В. Журнал аналитической химии, 1955, 1, 51.
58. Самсонов Г. В., Пилипенко А. Т., Назарчук Т. Н. и др. Анализ тугоплавких соединений. Металлургиздат, 1962.
59. Б. Брунс, Г. Брауде. Журнал аналитической химии, 1949, 5, 316; 1947, 5, 249.
60. Оболочкин В. А. Информационное письмо № 239 Института металлокерамики и специальных сплавов, Укр. АН 1960.
61. Юранек Я. Определение ультрамикрочастиц углерода и серы в стали. Труды института исследования нефти, СССР, Брно (III конференция по аналитической химии в г. Праге), 1959.
62. Журнал Z. Anal. Chem., 1863, 433.
63. Newberg G. Chemist Analyst., 4, 1954, 43; 4, 1954, 93.
64. Codell M., Norwitz G., Simmons O. Anal. Chim. Acta, 9, 1953, 555.
65. Нейланд К. К. Заводская лаборатория, 1940, 10, 1139.
66. Чуб Г. Ф. и др. Заводская лаборатория, 1956, 4, 391.
67. Акимов Г. В., Певзнер Л. Э. Заводская лаборатория, 1939, 12, 1273.
68. Корж П. Д. Заводская лаборатория, 1945, 4, 319; 1947, 1, 65; 1948, 2, 207; 1949, 2, 170.
69. Юферов В. М., Кузнецов М. П. Заводская лаборатория, 1956, 4, 397.
70. Корж П. П., Ершова А. П. Заводская лаборатория, 1958, 1, 41.
71. Aites W. K. Steel, 1949, 125, 92.
72. Miller E. R., Vredenburg R. M. Iron Age, 166, 1950, 27, 68.
73. Holler A. C., Klinkenberg R. Anal. Chem., 23, 1951, 1696.
74. Clarke W. E., Ruv R. Journal of Research and Development, 1955, 660.
75. Elgh V. G., Ericson, Wiman Jernkontorets Annaler, 1956, 140, 373.
76. Стеллин В. В., Силаева Е. В., Плисс А. М., Курбатова В. И., Крючкова Л. М., Пономосов В. И. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. Металлургиздат, 1963.

77. Stahl und Eisen, 1913, 33, 449.
78. Генерозов Б. А. Заводская лаборатория, 1951, 2, 111.
79. Трейгер И. Н. Заводская лаборатория, 1951, 11, 1397.
80. Ковтун М. С., Виткина М. А. Заводская лаборатория, 1952, 12, 1452.
81. Бердянская М. Г., Гаврилова Г. А. Заводская лаборатория, 1953, 3, 363.
82. Низовцев А. А. Заводская лаборатория, 1950, 7, 879; 1956, 5, 608.
83. Ковтун М. С. Заводская лаборатория, 1948, 4, 487.
84. Бабаев М. В. Заводская лаборатория, 1951, 5, 628.
85. Смышляев С. И. Заводская лаборатория, 1951, 10, 1278.
86. Дымов А. М. Заводская лаборатория, 1963, 10, 1275.
87. Дымов А. М. Стандартизация, 1963, 6, 53.
88. Witha A. Stahl und Eisen, 1905, 25, 887; 1920, 40, 933;
89. Woodward. J. Appl. Chem., 4, 1954, 75—82.
90. Некрасов Б. В. Курс общей химии, 1952.
91. Holthaus. Stahl und Eisen, 1924, 44, 1514.
92. Zöhler A. Angew. Chem., 66, 1954, 15, 437—442.
93. Swoboda K. Anal. Chem., 1929, 77, 269.
94. Belcher R., Postlethwaite R. Analyst, 68, 1943, 811, 305.
95. Wirth V., Poldihütte, Chemiker Ztg., 1933, 57, 53.
96. Thanheiser G., Dickens P. Arch. Eisenhüttenwesen, 34, 1933, 7, 561.
97. Boulin, Desguin. Chim. Anal. 36, 1954, 5, 123—125.
98. Чудинов В. К. Заводская лаборатория, 1950, 1, 99.
99. Симакина О. Ф. Заводская лаборатория, 1952, 1, 52.
100. Wilson I. T., Bennet I. Foundry, 73, 1945, 2, 218.
101. Борнацкий И. И. Краткий справочник металлурга. Металлургиздат, 1962.
102. Rheinhardt Z. Stahl und Eisen, 1906, 26, 799.
103. Schulthe W. Stahl und Eisen, 1906, 26, 985.
104. Horak O. Z. Anal. Chem., 1953, 4, 140.
105. Johnson C. M. Rapid Methods for the Chemical Analysis of Special Steels, Steel—Making Alloys, their Ores and Graphites, N.—Y., 1930.
106. Colbeck E. W., Groven S. W., Murray W. Foundry Trade Journal, 1934, 51, 308.
107. Nidahl F. Anal. Chem. 26, 1954, 3, 580—584.
108. Фигуровский Н. А., Ушаков Н. Н. Заводская лаборатория, 1950, 9, 1063.
109. Шаранюк В. М. Заводская лаборатория, 1952, 6, 674.
110. Belcher R., Gibbons D., West T. S. Chem. and Ind., 127, 1954, January.
111. Марков Л. Н., Гутман С. М. Заводская лаборатория, 1946, 9—10, 878.
112. Федоров А. А., Кричевская А. М., Линкова Ф. В. Заводская лаборатория, 1961, 12, 1460.
113. Bohnstedt U., Budenz R. Anal. Chem., 1957, 159, 102.

114. Keith E., Burke C., Manning Davis. *Analytical Chemistry*, 34, 1962, 13.
115. Бабко А. К., Маркова Л. В. *Заводская лаборатория*, 1959, 11, 1283.
116. Маркова Л. В. *Заводская лаборатория*, 1961, 4, 379.
117. Брунс Б., Брауде Г. *Журнал аналитической химии*, 1949, 5, 316.
118. Юркевич Ю. Н., Щербачев В. Г. *Журнал аналитической химии*, 1961, 5, 617.
119. Малиновский В. Г., Осипенко К. П. *Заводская лаборатория*, 1960, 10, 1167 и 1192.
120. Злобинский Б. М. *Безопасность работ с радиоактивными веществами*. Металлургиздат, 1961.
121. Силаева Е. В., Степин В. В. *Заводская лаборатория*, 1954, 1, 30.
122. Дымов А. М., Шелкунова А. М. *Определение небольших содержаний магния в чугунах. Сборник трудов Московского института стали*. Металлургиздат, 1956, вып. XXXV.
123. Бассет Г. *Теория количественного анализа*. ГНТИ, Л., 1932.
124. Thistlethwaite W. P. *Analyst*, 1947, 72, 531.
125. Vogel A. *Quantitative Inorganic Analysis*, P. Clay, London.
126. Усатенко Ю. И., Даценко О. В. *Заводская лаборатория*, 1949, 2, 145.
127. Лурье Ю. Ю., Филиппова Н. А. *Заводская лаборатория*, 1949, 7, 771.
128. Морачевский Ю. Ю., Зверева М. Н., Кузнецова А. А. *Заводская лаборатория*, 1956, 10, 1170.
129. Лендель Г., Гофман Дж., Брайт Г. *Анализ черных металлов*. Госхимиздат, 1934.
130. Бурсук А. Я. *Заводская лаборатория*, 1939, 1, 12; 1940, 1, 95.
131. Проненко Н. И., Камяный М. И. *Заводская лаборатория*, 1941, 4, 423.
132. Кокорин А. И. *Заводская лаборатория*, 1946, 1, 125.
133. Иванов Н. Д., Малов С. И. *Заводская лаборатория*, 1946, 2, 246.
134. Матвеева К. А. *Заводская лаборатория*, 1947, 9, 1136.
135. Мальцев В. Ф., Сыч В. Я. *Заводская лаборатория*, 1948, 7, 868.
136. Генерозов Б. А., Громолина М. А. *Заводская лаборатория*, 1951, 9, 1043.
137. Смышляев С. И. *Заводская лаборатория*, 1952, 5, 636.
138. Алексеенко И. С. *Заводская лаборатория*, 1952, 6, 671.
139. Добкина Б. М., Херсонская Л. М. *Заводская лаборатория*, 1954, 8, 914.
140. Нечаева Е. А., Лapidус Э. С. *Заводская лаборатория*, 1956, 4, 418.
141. Федоров А. А., Линкова Ф. В. *Заводская лаборатория*, 1960, 5, 535.
142. Никитина Е. И. *Заводская лаборатория*, 1956, 9, 1027.
143. Бабко А. К., Шановская С. С. *Заводская лаборатория*, 1957, 12, 1417.
144. Бабко А. К., Евтушенко Л. М. *Заводская лаборатория*, 1957, 4, 423.
145. Галахова В. Н. *Журнал аналитической химии*, 1957, 4, 499.
146. Кожухаров М. X. *Журнал аналитической химии*, 1962, 3, 388.
147. Lucena-Gonde F., Prat L. *Anal. Chim. Acta*, 1957, 16, 473.

148. Алимарин И. П., Шахова З. Ф., Моторкина Р. К. Д. А. Н., 1956, 106, 61.
149. Заводская лаборатория, 1945, 1, 122.
150. Bogatzky G. Arch Eisenhüttenwesen, 1938—39, 12, 195.
151. Misson G. Chem. Ztg., 1908, 32, 633.
152. Максимова Н. В., Козловский М. Т. Журнал аналитической химии, 1947, 6, 353.
153. Солодянкина Г. А. Заводская лаборатория, 1952, 7, 792.
154. Щербов Д. П. Журнал аналитической химии, 1949, 3, 152.
155. Тананаев Н. А., Коробова И. А. Заводская лаборатория, 1956, 8, 916.
156. Спицин В. И., Ипполитова Е. А. Журнал аналитической химии, 1951, 1, 11.
157. Голубцова Р. Б. Заводская лаборатория, 1952, 2, 167.
158. Ховякова Р. Ф. Открытие и определение циркония в платине и сталях. Автореферат. УПИ, 1951.
159. Добкина Б. М., Херсонская Л. М. Заводская лаборатория, 1954, 8, 914.
160. Гуйва А. М. Заводская лаборатория, 1945, 1, 110.
161. Пенькова Е. Ф. Заводская лаборатория, 1949, 4, 475.
162. Пенькова Е. Ф., Яковлев П. Я. Заводская лаборатория, 1950, 12, 1495.
163. Бабаев М. В. Заводская лаборатория, 1956, 11, 1294.
164. Тананаев И. В. Заводская лаборатория, 1945, 4, 246.
165. Кокорин А. И., Васильева К. Д. Заводская лаборатория, 1946, 1, 123.
166. Чебуркова Е. Е. Заводская лаборатория, 1948, 10, 1261.
167. Усатенко Ю. И., Орлова Ю. Я. Заводская лаборатория, 1949, 11, 1365.
168. Темирченко Т. П. Заводская лаборатория, 1949, 11, 1367.
169. Журавская В. И. Заводская лаборатория, 1950, 7, 873.
170. Петрова В. И. Заводская лаборатория, 1950, 1, 98.
171. Алексеенко И. С. Заводская лаборатория, 1952, 2, 178.
172. Тананаев И. В., Коренева Е. Ф., Чукина Ф. В. Заводская лаборатория, 1953, 1, 19.
173. Фогельсон Е. И. Заводская лаборатория, 1956, 2, 163.
174. Фогельсон Е. И., Казачкова Ф. С. Заводская лаборатория, 1957, 1, 24.
175. Соколова Г. П. Заводская лаборатория, 1960, 12, 1357.
176. Коньков А. Г. Журнал аналитической химии, 1949, 3, 158.
177. Перегуд Е. А., Козлова Н. П. Журнал аналитической химии, 1954, 1, 47.
178. Kemula W., Rosolowsky. Analytical Abstracts, 5, 1961, 4, 8.
179. Strickland J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 862.
180. Ringbom A., Ahlers P. E., Siitonen S. Anal. Chem. Acta, 1959, 20, 78.
181. Алексеев Р. И. Заводская лаборатория, 1945, 1, 122.

182. Дегтяренко Я. А., Ошановский В. В. Сборник научных трудов Львовского политехнического института, Львов, 1956, вып. XXII, 107.
183. Нечаева Е. А., Лapidус Э. С. Химический контроль в металлургической и металлообрабатывающей промышленности, Днепропетровск, 1960.
184. Вейцман Р. М. Заводская лаборатория, 1957, 2, 153.
185. Корж П. Д. Заводская лаборатория, 1945, 11—12, 1140; 1952, 4, 441.
186. Никитенко М. Н. Заводская лаборатория, 1948, 3, 365.
187. Гасик М. И., Емлин Б. И. Заводская лаборатория, 1958, 10, 1218.
188. Бабаев М. В. Заводская лаборатория, 1948, 6, 661.
189. Заводская лаборатория, 1959, 4, 406; 1960, 3, 389.
190. Еднерал Ф. П. Электрометаллургия стали и ферросплавов, Металлургиздат, 1955.
191. Заводская лаборатория, 1950, 6, 650; 1946, 11—12, 984 и 985.
192. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 1946, 18, 191—194.
193. Гусев А. И. Заводская лаборатория, 1948, 10, 1198; XV, 5, 515 (1949); 1950, 1, 29.
194. Глебов А. И. Заводская лаборатория, 1949, 5, 609.
195. Курганов Г. В., Поляшов В. А., Харламов И. П. Заводская лаборатория, 1952, 5, 559.
196. Пчелинцев Д. А. Заводская лаборатория, 1955, 11, 1307.
197. Дымов А. М. Технический анализ руд, шлаков и металлов. Издание Московского института стали, 1960, вып. 1.
198. Заводская лаборатория, 1952, 10, 1198; 1954, 5, 549.
199. Заводская лаборатория, 1945, 2—3, 228; 1946, 12, 890; 1950, 2, 232; 1950, 7, 784.
200. Горальник А. С. Заводская лаборатория, 1941, 3, 257.
201. Бутенко Г. А., Беклешова Г. Е. Заводская лаборатория, 1950, 6.
202. Гренберг Е. И., Генис М. Я. Заводская лаборатория, 1950, 8, 1002.
203. Sprakl und Dick. Z. Anal. Chem., 1928, 74, 188.
204. Feigl F. Chem. Ztg., 1920, 44, 689.
205. Гинзбург Л. Б., Лившиц Л. Я. Заводская лаборатория, 1950, 8, 918.
206. Лазарев М. М. Заводская лаборатория, 1951, 2, 248.
207. Финкельштейн Д. Н. Заводская лаборатория, 1955, 11, 1309.
208. Даценко О. В. Заводская лаборатория, 1950, 7, 784.
209. Гаухман М. С., Резник В. Э., Гинзбург Г. М. Заводская лаборатория, 1950, 9, 1045.
210. Усатенко Ю. П., Климович Е. А. Заводская лаборатория, 1956, 3, 279.
211. Пинус А. М. Заводская лаборатория, 1957, 6, 662.
212. Окаё А. Quant. Chem. Analyse, Leipzig, 1960.
213. Богданченко А. Г. Заводская лаборатория, 1949, 4, 475.
214. Ищенко З. А. Заводская лаборатория, 1945, 5, 470.
215. Шашкин М. А. Заводская лаборатория, 1953, 10, 1169.
216. Кирсанов А. В., Черкасов В. М. Заводская лаборатория, 1936, 2, 143 и 144.
217. Гренберг Е. И., Генис М. Я. Заводская лаборатория, 1952, 2, 174.
218. Филенко А. И. Заводская лаборатория, 1963, 12, 1423.

219. Вдовенко М. Е., Спиваковская Н. Е. Заводская лаборатория, 1959, 4, 416.
220. Агафонов П. Ф. Заводская лаборатория, 1955, 11, 1311.
221. Белогорская Н. В. Заводская лаборатория, 1955, 11, 1313.
222. Мальцев В. Ф., Сыч В. Я. Заводская лаборатория, 1948, 7, 868.
223. Бабко А. К. Палий Л. А. Журнал аналитической химии, 1950, 5, 272—280.
224. Адамович Л. П., Грановская В. Л. Заводская лаборатория, 1952, 5, 539.
225. Смышляев С. И. Заводская лаборатория, 1952, 10, 1200.
226. Лукашевич-Дуванова Ю. Т. Шлаковые включения в железе и стали. Металлургиздат, 1952.
227. Львова О. В. Заводская лаборатория, 1946, 3, 373.
228. Бутенко Г. А., Беклешова Г. Е. Заводская лаборатория, 1950, 6, 650.
229. Студенская Л. С., Сонгина О. А. Заводская лаборатория, 10, 1102, 1960.
230. Кирсанов А. В., Черкасов В. М. Заводская лаборатория, 1936, 2, 143.
231. Сырокомский В. С., Степин В. В. Заводская лаборатория, 1936, 2, 144.
232. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Заводская лаборатория, 1951, 4, 400.
233. Алимарин И. П., Медведева А. М. Заводская лаборатория, 1954, 8, 911.
234. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Заводская лаборатория, 1962, 7, 802.
235. Сапир А. Д. Заводская лаборатория, 1960, 8, 949.
236. Гаухман М. С., Резник Б. Э., Ганзбург Г. М. Заводская лаборатория, 1950, 9, 1045.
237. Проценко Г. П., Коваленко П. Н. Заводская лаборатория, 1962, 1, 23.
238. Johnson C. M. Iron Age, 132, 1933, 2, 16.
239. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Зак Ш. С., Устенко Т. М. Заводская лаборатория, 1962, 11, 1316.
240. Новиков А. И. Журнал аналитической химии, 1961, 5, 588.
241. Попов И. Ф., Родзаевский В. В., Лазарев А. И. Заводская лаборатория, 1960, 8, 949.
242. Лазарева В. И., Лазарев А. И., Родзаевский В. В. Журнал аналитической химии, 1962, 1, 65.
243. Усатенко Ю. И., Даценко О. В. Заводская лаборатория, 1949, 7, 779.
244. Шемякин Ф. М., Харламов И. П., Мицеловский Э. С. Заводская лаборатория, 1950, 9, 1124.
245. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Заводская лаборатория, 1952, 10, 1179.
246. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Заводская лаборатория, 1951, 4, 400.

247. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Заводская лаборатория, 1953, 1, 7.
248. Харламов И. П., Яковлев П. Я. Заводская лаборатория, 1957, 5, 535.
249. Торопова В. Ф., Срубинская Г. С. Заводская лаборатория, 1953, 4, 421.
250. Усатенко Ю. И., Бондаренко М. М., Гринберг Е. И. Заводская лаборатория, 1953, 4, 500.
251. Алимарин И. П., Медведева А. М. Заводская лаборатория, 1955, 12, 1416.
252. Морачевский Ю. В., Гордеева М. Н. Заводская лаборатория, 1957, 9, 1066.
253. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В., Герлит Ю. Б. Журнал аналитической химии, XVII, 1962, 7, 890.
254. Голубцова Р. Б., Шемякин Ф. М. Журнал аналитической химии, 1949, 4, 233.
255. Arrington C. E., Rice A. C. Rep. Invest. Bur. Mines, 1939, 3441.
256. Knecht E., Atack F. W. Analyst, 1911, 36, 198.
257. Яковлев П. Я. Заводская лаборатория, 1948, 9, 1132.
258. Яковлев П. Я., Пенькова Е. Ф. Заводская лаборатория, 1949, 1, 34.
259. Яковлев П. Я., Погорелова Л. А. Заводская лаборатория, 1952, 3, 273.
260. Сырокомский В. С., Жукова К. Н. Заводская лаборатория, 1945, 5, 373.
261. Gavioli G. Metodi di Analisi Chimica Siderurgica, Ulrico Hoepli, Milan, 1947, 95.
262. Горюшина В. Г., Черкашина Т. В. Заводская лаборатория, 1948, 3, 255.
263. Бусев А. И., Ли Гын. Журнал аналитической химии, 1958, 5, 519.
264. Travers A. Compt. Rend. Acad. Sci., 1917, 165, 362.
265. Фогельсон Е. Н., Калмыкова Н. Ф. Заводская лаборатория, 1945, 1, 31.
266. Тараян В. М., Овсепян Е. Н. Заводская лаборатория, 1951, 5, 526.
267. Schaffer E., Arch. Eisenhüttenwes., 1937, 11, 297.
268. А. И. Бусев, Ли Гын. Журнал аналитической химии, 1960, 2, 191.
269. Торопова В. Ф., Срубинская Г. З. Заводская лаборатория, 1953, 4, 421.
270. Яцимирский К. Б., Алексеева И. Н. Заводская лаборатория, 1958, 12, 1427.
271. Чирков С. К., Студенская Л. С. Заводская лаборатория, 1959, 9, 1034.
272. Ляликов Ю. С. Журнал аналитической химии, 1946, 3, 155.
273. Бабко А. К., Волкова А. И. Заводская лаборатория, 1958, 2, 135.
274. Сердюк Л. С., Резник Б. Е. Заводская лаборатория, 1951, 1, 30.
275. Похвиснев А. Н., Абрамов В. С. и др. Доменное производство, Металлургиздат, 1951.

276. Специальные стали и сплавы. Сб. трудов института качественных сталей ЦНИИЧЕРМЕТ. Металлургиздат, 1960.
277. Feigl F., Uzel R. Mikrochem. 1935—1936, 19, 133.
278. Grauner B., Kuzma B. Berichte, 1907, 40, 3362.
279. Vrtis M. Rec. trav. chim., 1925, 44, 425.
280. Journal Iron E. Steel Institute, 1954, 178, 356.
281. Гинзбург Л. Б., Лурье Ю. Ю. Заводская лаборатория, 1948, 5, 538.
282. Тананаев Н. А., Лохвицкая А. П. Заводская лаборатория, 1945, 1, 6.
283. Лазарев А. И., Лазарева В. И. Заводская лаборатория, 1958, 7, 798.
284. А. М. Дымов. Заводская лаборатория 1964, 7, 897.
285. Зайчикова Л. Б. Заводская лаборатория, 1949, 9, 1025.
286. Резник Б. Е., Ганзбург Г. М., Сачко В. В. Заводская лаборатория, 1962, 3, 277.
287. Karpon M., Nehman P. I. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 1945, 9, 573.
288. Hurd L. C., Reynolds F. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1934, 6, 477.
289. Wells I. E., Pemberton R. Analyst, 72, 1947, 854, 185.
290. Степанова Н. А., Якунина Г. А. Журнал аналитической химии, 1962, 7, 858.
291. Montignie E. Bull. Soc. Chem. France. 1910, 47, 128.
292. Steiner O. Z. anal. chem, 1930, 81, 389.
293. Pigott E. C. Iron and Steel, 19, 1946, 1, 7.
294. Malowan, S. L. Z Anal. Chem., 1930, 79, 202.
295. Кузнецов В. И., Баньковский Ю. А. Иевиньш А. Ф. Журнал аналитической химии, 1958, 3, 267.
296. Баньковский Ю. А., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Журнал аналитической химии, 1959, 3, 313.
297. Голубцова Р. Б. Журнал аналитической химии, 1959, 4, 493.
298. Агринская Н. А., Петрашень В. И. Журнал аналитической химии, 1961, 6, 701.
299. Бусев А. И. Чжан Фань. Журнал аналитической химии, 1961, 5, 578.
300. Бусев А. И., Чжан-Фань. Журнал аналитической химии, 1960, 4, 455.
301. Fucik A. D. Z. Anal. Chem., 1926, 68, 283.
302. Thanheiser G., Gobbels P. Mitteilung aus dem K.—W. Institute für Eisenforschung, 23, 1941, 11, 187.
303. Falciola P. Ann. Chim. Applicata, 1927, 17, 261.
304. Bertrand D. Bull. Soc. Chim. de France, Series 5, 1939, 6, 1676.
305. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Заводская лаборатория, 1960, 8, 933.
306. Тихонова А. А. Заводская лаборатория, 1949, 1, 107.
307. Шахов А. С. Заводская лаборатория, 1945, 5, 391.
308. Павленко Л. И. Журнал аналитической химии, 1960, 6, 716; 1960, 4, 463.
309. Кузнецов В. И., Логинова Л. Г., Мясоедова В. Г. Журнал аналитической химии, 1958, 4, 453.

310. Мухина З. С., Жемчужная А. И., Котова Г. С. Журнал аналитической химии, 1962, 2, 170.
311. Виноградова Е. Н., Галлай З. А., Финогенова З. М. Методы полярографического и амперометрического титрования, МГУ, 1963.
312. Сонгина О. А. Заводская лаборатория, 1954, 5, 531.
313. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1957.
314. Савицкая И. С., Сонгина О. А. Заводская лаборатория, 1959, 6, 647; 1959, 9, 1028.
315. Чирков С. К., Студенская Л. С. Заводская лаборатория, 1959, 9, 1034.
316. Чугаев Л. А. Berichte, 1905, 38, 2500 (Доклады немецкого химического общества).
317. Ильинский М. А. Berichte, 1884, 17, 2581 (Доклады немецкого химического общества).
318. Кононюк Р. Т. Заводская лаборатория, 1945, 1, 103.
319. Spraku G., Dick. Z. Analyt. Chem., 1927, 71, 185.
320. Berg R. Z. Analyt. Chem., 1929, 76, 195.
321. Богатский В. Д., Дзюбина Л. Я., Косля Р. Заводская лаборатория, 1940, 9, 472.
322. Бабко А. К., Коротун М. В. Заводская лаборатория, 1945, 10, 896.
323. Агладзе Р. П., Гофман Н. Т. Заводская лаборатория, 1946, 2, 243.
324. Левин М. П., Тананаев И. В. Заводская лаборатория, 1946, 2, 245.
325. Яшина М. Н. Заводская лаборатория, 1951, 2, 131.
326. Дымов А. М., Володина О. А. Заводская лаборатория, 1946, 6, 534.
327. Бабко А. К. Журнал аналитической химии, 1948, 3, 284.
328. Федоров А. А., Линкова Ф. В., Озерская Ф. А., Соколова Г. П., Кричевская А. М., Заводская лаборатория, 1960, 12, 1356 и 1357.
329. Feigl F. Berichte, 1924, 57, 758.
330. Иванов Б. Г., Безяй С. М. Заводская лаборатория, 1951, 5, 524.
331. Генерозов Б. А. Заводская лаборатория, 1951, 2, 138.
332. Бабко А. К., Михельсон П. Б. Заводская лаборатория, 1953, 8, 895.
333. Степин В. В., Поносков В. И., Силаева Е. В. Заводская лаборатория, 1958, 8, 934.
334. Яковлев О. А. Заводская лаборатория, 1945, 5, 471.
335. Коваленко П. Н., Надеждина Л. С. Заводская лаборатория, 1951, 11, 1286.
336. Hejrovsky J. Collection Czechoslov. Chem. Sommuns, 20, Suppl. I, 1955; 21, Suppl. I, 1956;
337. Hejrovsky J. Muller O. H. Collection Czechoslov. Chem. Communs, 16, 430, 1951; 16/17, Suppl. I, 1951/1952; 18, Suppl. I, 1953; 19, Suppl. I, 1954.
338. Kolthoff I. M., Lingane J. J. Polarography, Interscience, N.—Y. 1952, v. II.
339. Кольтоф И. М., Лангейн Д. Д. Полярография. Госхимиздат, 1948.
340. Мухина З. С. Заводская лаборатория, 1948, 10, 1194.
341. Левитман Х. Я., Кривчик З. А., Заводская лаборатория, 1955, 4, 397.

342. Стромберг А. Г., Дитятковская Р. В., Милованова Н. В. Заводская лаборатория, 1948, 8, 919.
343. Prötvä K. Chem. Listy, 1954, 48, 778.
344. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Заводская лаборатория, 1946, 12, 517.
345. Гусев С. М. Журнал аналитической химии, 1948, 3, 373.
346. Цинберг С. Л. Руководство по химическому анализу в металлургическом производстве, ГНТИ, Л., 1931.
347. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Заводская лаборатория, 1958, 8, 928; 1960, 7, 786.
348. Буданова Л. М., Гаврилова К. Д. Заводская лаборатория, 1949, 1, 7.
349. Степин В. В., Силаева Е. В. Заводская лаборатория, 1955, 2, 149.
350. Фомин В. В., Шалагин В. В., Старостина В. Г. Заводская лаборатория, 1947, 6, 679.
351. Степин В. В., Силаева Е. В. Заводская лаборатория, 1953, 4, 409.
352. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Заводская лаборатория, 1945, 2—3, 137; 1946, 4—5, 397.
353. Feigl F. Krumphols P.. Z. Anal. Chem., 1932, 45, 674.
354. Вознесенский С. И. Заводская лаборатория, 1940, 9, 25.
355. Шахов А. С. Заводская лаборатория, 1941, 9, 470.
356. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Заводская лаборатория, 1946, 6, 517.
357. Сонгина О. А., Карпова П. А. Заводская лаборатория, 1947, 38.
358. Ферьянчик Ф. А., Заводская лаборатория, 1937, 3.
359. Полуэктов Н. С. Заводская лаборатория, 1941, 1, 92.
360. Попов М. А. Заводская лаборатория, 1948, 1, 34.
361. Богданченко А. Г., Сапир А. Д. Заводская лаборатория, 1949, 1, 11.
362. Черников Ю. А., Трам Р. С. Заводская лаборатория, 1949, 1, 15.
363. Финкельштейн Д. Н. Заводская лаборатория, 1956, 8, 911.
364. Тихонов А. С., Гоман З. К. Заводская лаборатория, 1951, 8—9, 16.
365. Мухина З. С., Тихонова А. А. Заводская лаборатория, 1956, 10, 1154.
366. Дегтярев Н. М. Заводская лаборатория, 1956, 2, 167.
367. Бабко А. К., Волкова А. И. Заводская лаборатория, 1958, 2, 135.
368. Малов С. И. Заводская лаборатория, 1949, 8, 997.
369. Бабаев М. И. Заводская лаборатория, 1951, 10, 1236.
370. Lutz O. Z. Naturforsch., 1946, 1, 281.
371. Корф Э. И., Кац М. И. Техника безопасности и противопожарная техника в химической промышленности. Изд-во «Высшая школа», 1961.

Автор

*ДЫМОВ Александр Максимович*

Редактор издательства *Ю. В. Владимиров*

Технический редактор *Е. Б. Вайнштейн*

Переплет художника *Е. В. Никитина*

\* \*

Сдано в производство 20/V 1964 г.

Подписано в печать 29/IX 1964 г.

Бумага  $60 \times 90^{1/16} = 10,50$  бум. л. = 21 печ. л.

Уч.-изд. л. 23,29

Заказ 367 Изд. № 1169

T-14520 Тираж 10710 Цена 97 коп.

\* \*

Тематический план п. 7 1964 г.

Издательство «Металлургия»

Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Московская типография № 12

Главполиграфпрома Государственного комитета

Совета Министров СССР по печати

Цветной бульвар, 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
7	16 св.	присутствии	отсутствии
7	17 св	отсутствии	присутствии
45	5 св	в бюретке	по шкале бюретки
45	6 св	шкалы	бюретки
51	14 св	в (рис 8)	(рис. 8)
51	20 св	12,0011115	12,011115
53	21 и 20 св	$C_nH_{2n} + C_nH_{2n}^{-2}$ ,	$C_nH_{2n} + 2$ ,
55	10 св	азотистокислый (натрий)	(натрий) азотистокислый
64	19 св	40	46
66	8 св	иона	иода
79	23 св.	трубкой	Ω-образной трубкой
88	20 св.	$PO_4^{-3}$	$PO_4^{3-}$
96	15 св	HCl	12-н. HCl
96	23 и 24 св.	раствора пентавалентного молибдена, предварительно восстановленного ртутью (см выше)	раствора, предварительно восстановленного ртутью (см. выше) пентавалентного молибдена
93	18 св.	HN <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>
114	23 св	0,003%	0,03%
117	20 св.	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
40	13 св		Атомный вес Si . . . 28,086
48	12 св	кислотой в присутствии фтористоводородной (HF), метафосфорной (HPO <sub>3</sub> ) или ортофосфорной (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) кислот протекает не строго стехиометрически. Если	кислотой протекает не строго стехиометрически В присутствии фтористоводородной (HF), метафосфорной (HPO <sub>3</sub> ) или ортофосфорной (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) кислот или, если
157	19 св	2% (стр. 170)	2%
157	12 св	50	500
161	1 св	8 раз	трех раз
164	17 св.	1,9	1,19
168	14 св.	54,83519	54,9381
169	6 св.	$E_0 \frac{AsO_4^{3-} + 2e^- + 4H^+}{AsO_3^{3-} + 2H_2O} =$	$E_0 \frac{AsO_4^{3-} + 2e^- + 2H^+}{AsO_3^{3-} + H_2O} =$
166	14 св	$= \frac{K_{KMnO_4}}{V_{соли Мора}}$	$= \frac{V_{KMnO_4}}{V_{соли Мора}}$

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
187	9 св.	1,85	1,84
199	16 св.	$NVO_3$	$HVO_3$
202	17 св.	нахождения на	определения
211	7 св.	<i>мкг/мл</i>	<i>мкг/мл</i>
222	9 св.	молибден переходит	молибден (и следы меди) переходит
222	10, 11 св.	(и следы меди) остаются	остаюся
234	3 св.	$Cu_3COOC_5H_{11}$	$CH_3COOC_5H_{11}$
243	14, 15, 16 св.	<i>г/м<sup>3</sup></i>	<i>г/см<sup>3</sup></i>
243	18 св.	<i>г/мл<sup>3</sup></i>	<i>г/см<sup>3</sup></i>
250	9 св.	$  \begin{array}{ccc}  =NOH & & HON= \\  & \diagdown & / \\  & Ni & \\  & / & \diagdown \\  =NO & & ON=  \end{array}  $	$  \begin{array}{ccc}  =NOH & & HON= \\  & \text{---} \diagdown & \text{---} / \\  & Ni & \\  & \text{---} / & \text{---} \diagdown \\  =NO & & ON=  \end{array}  $
253	12 св.	$+2NH_4Cl$	$+(NH_4)_2SO_4$
257	16 св.	разницы	величины
257	4 св.	присутствии	отсутствии
267	3 св.	присутствии	отсутствии
269	10 св.	отсутствии	присутствии
273	22 св.	щелочных	щелочей
283	13 св.	стр. 263	стр. 283
285	10 св.	«загрязнений»	«загрязненной»